

**THÈSE de DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)**

Spécialité **Physique et chimie de l'atmosphère**  
École Doctorale **Sciences de l'Environnement d'Ile de France (ED 129)**

Présentée par  
**Audrey Gaudel**<sup>1</sup>

Pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie**

Sous la direction de **Gérard Ancellet**

Sujet de la thèse :

**Variabilité inter-annuelle de 20 ans de mesure de l'ozone  
troposphérique par lidar et sondes électrochimiques à  
l'Observatoire de Haute Provence (OHP)**

Soutenue le 11 février 2013

*Devant un jury composé de :*

Pr. PAYAN Sébastien	LATMOS	Président
Pr. BROGNIEZ Colette	Laboratoire d'Optique Atmosphérique	Rapporteur
Dr. RICAUD Philippe	CNRM	Rapporteur
Dr. GODIN-BEEKMANN Sophie	LATMOS	Examineur
Dr. COLETTE Augustin	INERIS	Examineur
Dr. ANCELLET Gérard	LATMOS	Directeur de thèse

---

1. Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales (LATMOS), Institut Pierre-Simon Laplace  
4, place Jussieu, boîte 102, 75252 Paris Cedex 05, France  
contact - [audrey.gaudel@latmos.ipsl.fr](mailto:audrey.gaudel@latmos.ipsl.fr)



# Remerciements

Prendre la décision de commencer une thèse, la continuer et la terminer demande un soutien humain sans appel. Je tiens à remercier toutes les personnes de mon entourage proche ou du travail pour ce qu'elles m'ont permis d'être et de faire.

Je tiens tout d'abord à remercier Danièle Hauser et Jacques Pelon pour leur accueil au sein du LATMOS. Un grand merci à Danièle Hauser aussi pour nos discussions au sujet des doctorants ; merci de nous avoir soutenus dans toutes nos démarches en tant que représentants des doctorants.

Je voudrais remercier très chaleureusement Gérard Ancellet sans qui je n'aurais pas conduit ces travaux de thèse si passionnants et exigeants. Un grand merci d'avoir été si disponible et merci pour nos nombreuses discussions.

J'adresse également mes remerciements aux membres du jury. Un grand merci à Philippe Ricaud et Colette Brogniez d'avoir accepté de rapporter ma thèse ; merci à Augustin Colette et Sophie Godin-Beekmann d'avoir accepté d'examiner ma thèse ; merci infiniment à Sébastien Payan d'avoir accepté de présider le jury, c'est un suivi que me tenait à coeur.

Philippe Weill, Olivier Thauvin et Yann Delcambre, un grand merci pour votre aide technique et informatique. Olivier Thauvin, merci infiniment pour l'ordinateur qui est devenu un véritable ami. Yann Delcambre, merci d'avoir répondu à toutes mes questions au sujet de l'intranet des doctorants et nous savons bien qu'elles ont été nombreuses.

Ariane Bazureau, merci beaucoup pour nos échanges au sujet des données CALIPSO et merci pour celles-ci.

Un grand merci à Jacques Lefrère pour ta disponibilité et toutes tes connaissances partagées.

Jean-Christophe Raut, je pourrais probablement écrire un roman de remerciements mais je n'en ferai rien. Merci infiniment pour ta disponibilité et toutes nos discussions si enrichissantes.

Merci aux membres du département TACT, et en particulier Kathy Law, Cathy Clerbaux, François Ravetta et Juliette Hadji-Lazaro pour nos échanges scientifiques.

Un grand merci aux tuteurs des doctorants d'avoir accepté de jouer ce rôle et en particulier Anni Määttänen pour ton soutien au cours de la dernière année de thèse.

Je voudrais également remercier Maryse Grenier, Evelyne Quinsac, Irina Tchoumakova et Awa Dramé pour toute la logistique indispensable au bon fonctionnement du

laboratoire.

J'adresse maintenant toute mon amitié à la *dream team* du laboratoire sans qui le paysage latmosien serait beaucoup moins lumineux. Il s'agit bien sûr de Constantino, Lionel, Thomas et Sarah, amis représentants et davantage ; Jaime, Katerina, Christophe et Elsa, chers camarades du bureau 316 (et quelle ambiance !) ; Yann, compagnon de la curiosité ; Antoine, la route 42 à ne surtout pas manquer ; Marion, amitié et soutien à toute épreuve ; Marie, compagnon de météo et bien plus ; Maud, la stratosphère et Toronto c'est beau. Perrine, Matthieu et Kristell, toujours de bonne humeur.

A tous mes amis proches, je vous adresse toute mon affection. Un grand merci tout spécial à Laure et Jérémy pour nos bols d'air frais, vos conseils si précieux et votre indispensable présence. Un grand merci également à Anita pour ta joie de vivre et ton soutien. Merci à Marc pour nos discussions fortes et pour tes connaissances LaTeXiennes. Merci à Izzy et Moussa pour votre bienveillance. Merci à la troupe *Attraction* pour ce dîner déterminant. Merci à Coralie pour ta présence si tranquillisante et chaleureuse. Pour Max, Sandy, Auré, Marine et Nora, c'est un gros cœur qui me vient.

Pour finir, je souhaite dédier ma thèse à Mireille et Gilbert Gaudel, mes parents, à Alexandrine Gaudel, ma soeur, et à Ronan Viard, mon mari, sans qui je ne serais rien. Merci pour tout.



# Résumé

## Variabilité inter-annuelle de 20 ans de mesure de l'ozone troposphérique par lidar et sondes électrochimiques à l'Observatoire de Haute Provence (OHP)

L'ozone est un constituant minoritaire secondaire de l'atmosphère. C'est un gaz à effet de serre et un polluant nocif pour la biodiversité dans la troposphère. Il peut être transporté de la stratosphère ou de la couche limite vers la troposphère libre et parcourir de longues distances au-dessus des continents et des océans. L'objectif de cette thèse est de contribuer à l'analyse des tendances à long terme des concentrations d'ozone dans la troposphère et à la compréhension des sources de cette variabilité temporelle. Pour cela, nous avons utilisé les mesures de deux instruments basés à l'Observatoire de Haute Provence (OHP) dans le sud de la France (44°N, 6.7°E), des sondes ECC (Electro-chemical Concentration Cell) embarquées sous ballon et un lidar UV DIAL. Les travaux menés au cours de cette thèse ont montré qu'il est indispensable de les combiner pour prendre en compte la diversité des conditions météorologiques. En effet, notre analyse montre un biais systématique d'environ 1.3 ppb entre les moyennes saisonnières obtenues avec chacun des instruments qui est compatible avec les résultats des campagnes d'inter-comparaison mais qui est beaucoup plus faible que les différences importantes ( $> 7$  ppb) dues à la variabilité du transport du fait des différences d'échantillonnage. En combinant les deux jeux de données, le lien entre la variabilité de l'ozone et celle du transport (NAO, hauteur de la tropopause, origine des masses d'air) a été étudié. Dans la haute et moyenne troposphère aucune tendance significative n'est observée, malgré une corrélation significative avec la NAO et un changement pour la dernière décennie dans les apports d'ozone à 500 hPa pour certains régimes de transport. En revanche, une tendance négative après 2000 est observée dans les basses couches. Elle peut être expliquée par une augmentation de la couche de mélange accompagnée d'une augmentation des flux de sud et une diminution de l'apport en ozone pour ces régimes de transport. La caractérisation des masses d'air arrivant à l'OHP avec d'autres paramètres tels que l'humidité spécifique, la vorticité potentielle et les aérosols a permis d'expliquer certaines sources de variabilité des concentrations d'ozone. L'apport des mesures d'aérosol issues de deux ans d'observations du lidar spatial CALIOP reste cependant limité et d'autres mesures d'aérosols doivent être prises en compte.

**Mots clés :** ozone, tendance, transport, analyse de données, lidar, sonde ozone



# Abstract

## **Interannual variability of 20 years of tropospheric ozone measurement by lidar and electro-chemical sondes at Observatoire de Haute Provence (OHP)**

Tropospheric ozone is important both as an oxidant and as a greenhouse gas. It may have implications for human health and vegetation. It can be transported from the stratosphere or from the boundary layer into the free troposphere, and then it can be subjected to the long range transport over oceans and continents. The aim of this thesis is to contribute to the analysis of long term trends of the ozone concentrations in the troposphere and to the understanding of the sources of the temporal variability. We used measurements of two instruments based at the Observatoire de Haute Provence (OHP) in the south of France (44°N, 6.7°E), the ECC sondes (Electro-chemical Concentration Cell) and the UV DIAL lidar. Our study has shown that this is necessary to combine both data sets to take into account the different meteorology conditions. Our analysis shows a bias of about 1.3 ppb between the seasonal means of ozone measured by each instrument, which is consistent with the results of the inter-comparison campaign, but, which is much weaker than the strong differences ( $> 7$  ppb) due to the variability of the transport because of the difference of sampling. In combining both data sets, the link between the ozone variability and the transport variability (NAO, tropopause height, air masses origin) has been studied. In the upper and the mid-troposphere, no significant trend is observed beside a significant correlation with the NAO index and a change for the last decade of the contribution in ozone of some transport regime at 500 hPa. However, a negative trend after 2000 is observed in the lower troposphere. It can be explained by an increase of the mixing layer height with an increase of the flux coming from the south and the decrease of the contribution in ozone of this transport regime. To characterize the air masses coming to OHP, we used other parameters like the specific humidity, the potential vorticity and the aerosols, which can explain some sources of ozone variability. However, the contribution of the aerosols measurements of the spatial lidar CALIOP during two years is still limited and more aerosols measurements must be taken into account.

**Keywords:** ozone, trend, transport, data analysis, lidar, ozonesonde



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>13</b>
<b>1 Etat des connaissances sur la variabilité de l’ozone troposphérique</b>	<b>15</b>
1.1 Sources et puits de l’ozone . . . . .	18
1.1.1 Chimie . . . . .	18
1.1.2 Transport . . . . .	23
1.2 Etat de l’art de la variabilité de l’ozone . . . . .	31
1.2.1 Stations de surface . . . . .	32
1.2.2 Profils verticaux . . . . .	35
1.2.3 Analyse du rôle de la variabilité du transport . . . . .	39
1.3 Apport des nouvelles mesures : lidar et satellite . . . . .	42
1.4 Conclusion . . . . .	43
<b>2 Mesures des profils d’ozone par lidar et sondes électrochimiques</b>	<b>47</b>
2.1 Introduction . . . . .	47
2.2 Description des instruments . . . . .	47
2.2.1 Le lidar . . . . .	47
2.2.2 Les ECC . . . . .	56
2.3 Méthodologie du traitement lidar . . . . .	60
2.4 Analyse des sondes ECC . . . . .	63
2.5 Mesures complémentaires de surface : l’analyseur UV . . . . .	69
2.6 Conclusion . . . . .	70
<b>3 Analyse de la comparaison entre lidar et ECC</b>	<b>73</b>
3.1 Introduction . . . . .	73
3.2 Méthodologie de la comparaison . . . . .	73

3.3	Caractérisation de la variabilité du transport . . . . .	75
3.3.1	Description de l'analyse trajectographique . . . . .	75
3.3.2	Analyse de l'origine des masses d'air à l'OHP . . . . .	78
3.3.3	Etude de la hauteur de la tropopause thermique . . . . .	84
3.4	Comparaison des moyennes saisonnières du lidar et des ECC . . . . .	89
3.4.1	Résultats . . . . .	89
3.4.2	Discussion sur ces différences . . . . .	92
3.5	Conclusion . . . . .	94
<b>4</b>	<b>Variabilité inter-annuelle de l'ozone troposphérique</b>	<b>97</b>
4.1	Introduction . . . . .	97
4.2	Variabilité inter-annuelle dans la troposphère libre . . . . .	98
4.2.1	Evolution de la variabilité saisonnière . . . . .	98
4.2.2	Variation temporelle des moyennes annuelles désaisonnalisées . . .	109
4.3	Analyse des tendances dans les basses couches . . . . .	112
4.3.1	Variabilité inter-annuelle de l'ozone dans la couche limite . . . . .	112
4.3.2	Etude de la hauteur de la couche de mélange . . . . .	114
4.4	Conclusion . . . . .	117
<b>5</b>	<b>Analyse multivariables de la variabilité inter-annuelle</b>	<b>119</b>
5.1	Introduction . . . . .	119
5.2	Méthodologie et base de données des variables utilisées pour l'analyse . . .	120
5.2.1	Humidité spécifique et vorticité potentielle . . . . .	120
5.2.2	Aérosols . . . . .	125
5.3	Relation entre l'ozone et les autres variables . . . . .	129
5.3.1	Humidité spécifique et vorticité potentielle . . . . .	129
5.3.2	Aérosols . . . . .	138
5.4	Variabilité inter-annuelle . . . . .	141
5.4.1	Relation entre ozone et humidité spécifique mesurée à l'OHP . . . .	141
5.4.2	Relation entre ozone, humidité spécifique et vorticité potentielle le long de la trajectoire . . . . .	144
5.5	Conclusion . . . . .	147
	<b>Conclusion générale</b>	<b>157</b>

<b>Bibliographie</b>	<b>161</b>
<b>Annexes</b>	<b>169</b>
<b>A Corrélation/Régression linéaire - Liaison entre deux variables quantitatives</b>	<b>171</b>
<b>B Article</b>	<b>177</b>





# Introduction générale

L’ozone est un constituant minoritaire secondaire de l’atmosphère. Il est majoritairement situé dans la stratosphère (90%) où il joue un rôle protecteur en absorbant le rayonnement UV nocif pour la biodiversité (couche d’ozone). Il est minoritaire dans la troposphère (10%) où il rentre dans la catégorie des gaz à effet de serre. D’autre part, sa qualité oxydante le rend nocif pour la biodiversité.

Il est produit à la fois dans la stratosphère, la troposphère libre et la couche limite. Dans la stratosphère, l’ozone est produit des suites de la photodissociation de l’oxygène moléculaire par le rayonnement ultra-violet. Dans la troposphère, il est produit en présence d’oxyde d’azote, du méthane et du monoxyde de carbone. Dans la couche limite, la présence d’hydrocarbure non méthanique joue également un rôle.

L’ozone troposphérique a une durée de vie de quelques jours à quelques semaines et présente une grande variabilité spatiale et temporelle. Il peut être advecté sur de longues distances traversant les continents et les océans en étant transporté depuis les plus basses couches ou depuis la stratosphère.

La variabilité de l’ozone troposphérique est analysée depuis de nombreuses années mais il subsiste encore des questions car les résultats ne sont pas toujours en accord. La mesure de l’ozone dans la troposphère et son suivi à long terme sont réalisés grâce à plusieurs types d’instruments tels que l’analyseur UV pour des mesures en surface, les ballons sonde et les instruments aéroportés. De nouvelles séries de mesure émergent peu à peu tels que les mesures satellites ou les mesures lidar mais elles n’ont pas encore fait l’objet d’étude de variabilité d’ozone à long terme.

À l’Observatoire de Haute Provence (OHP) basé à 44°N et 6.7°E, un lidar et des ballons sonde mesurent l’ozone troposphérique depuis vingt ans. L’objectif de cette thèse est d’analyser ce nouveau jeu de données du lidar avec les mesures des ballons sonde en étudiant la variabilité du transport afin de contribuer à la compréhension de la variabilité de l’ozone en Europe.

La thèse est constituée de six chapitres dont le premier propose l'état des connaissances actuelles sur la variabilité de l'ozone troposphérique dans l'hémisphère nord. La description des techniques de mesure du lidar et des sondes ozone basés à l'OHP fait l'objet du Chapitre 2. L'analyse des différences instrumentales peut être comparée dans cette thèse aux biais liés aux différences d'échantillonnage. Ainsi les mesures de ces deux instruments sont ensuite comparées sur une période de vingt ans dans le Chapitre 3 et l'analyse du transport est conduite explicitement avec des trajectoires calculées pour chaque observation. Le Chapitre 4 traite de l'analyse couplée des variations saisonnière et inter-annuelle de l'ozone et du transport à l'OHP en combinant les deux jeux de données et en appliquant plusieurs types de moyennes temporelles ou spatiales. L'étude de l'origine des masses d'air et son impact sur le contenu en ozone est approfondie dans le Chapitre 5 en utilisant l'humidité, la vorticité potentielle et la détection de couches d'aérosols au cours de la trajectoire des masses d'air. La conclusion reprend les résultats principaux de la thèse en ouvrant la discussion sur les perspectives possibles de ces travaux.

# Chapitre 1

## Etat des connaissances sur la variabilité de l’ozone troposphérique

L’existence de l’ozone a été découverte grâce à son odeur par le chimiste hollandais Martin Van Marum en 1789. Il est nommé ainsi pour la première fois en 1840 par le chimiste suisse Christian Friedrich Shönbein en utilisant la racine grecque *ozein* qui veut dire sentir.

L’ozone est un constituant minoritaire de l’atmosphère qui a fait l’objet de très nombreuses études car c’est un gaz secondaire (produit à partir de constituants primaires émis directement dans l’atmosphère) qui agit sur la biodiversité de deux façons différentes suivant l’altitude où il se trouve. Il a un rôle protecteur dans la stratosphère ( $> 15$  km) et il est nocif dans la troposphère ( $< 15$  km). Il est donc important de l’étudier et de suivre son évolution.

C’est dans la stratosphère que 90% de l’ozone atmosphérique est présent (Seinfeld and Pandis, 1998). Le rapport de mélange d’ozone est supérieur à 1 ppmv (Delmas et al., 2005).

Dans la troposphère, seul 10% de l’ozone total est présent (Seinfeld and Pandis, 1998). Le rapport de mélange ne dépasse pas 100 ppbv (Delmas et al., 2005). A ces altitudes (0-15 km), l’ozone est un polluant. C’est un oxydant qui attaque les muqueuses (yeux, bronches) et peut altérer les voies respiratoires (asthme). Il a une courte durée de vie de l’ordre de la semaine dans les basses couches et de l’ordre du mois dans la troposphère libre (Figure 1.1), ce qui implique une grande variabilité spatiale et temporelle de sa concentration dans l’atmosphère (Figure 1.2).

Avant la seconde guerre mondiale, au milieu des années 1930, les premières mesures

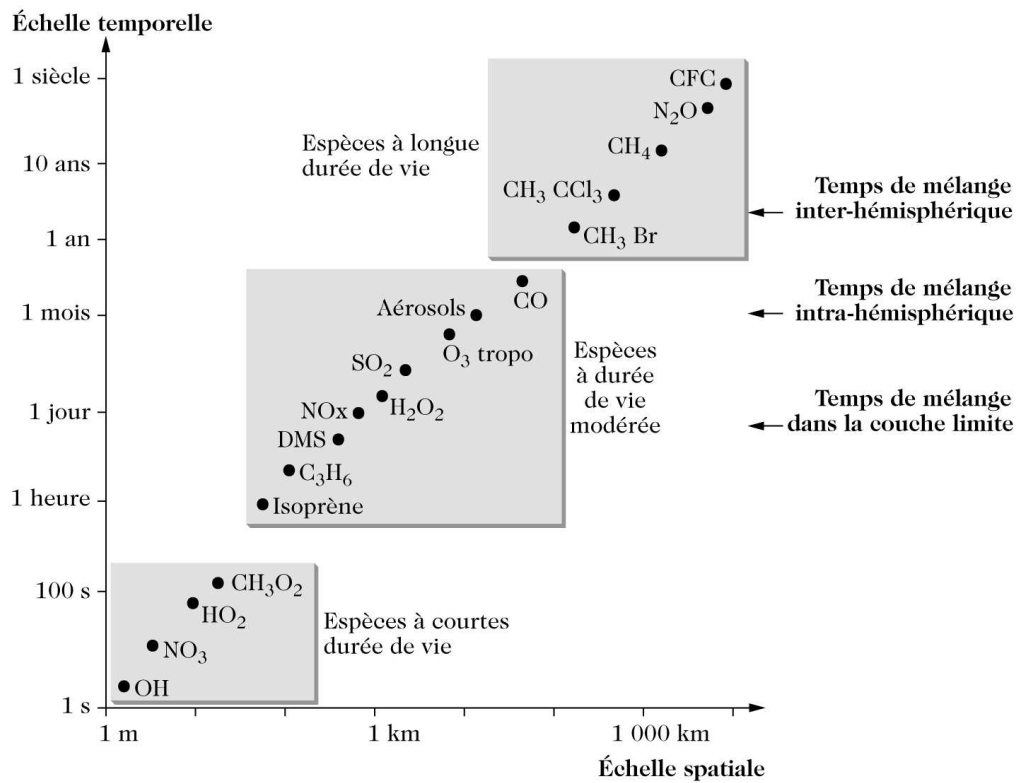


FIGURE 1.1: Durée de vie des espèces trace dans la troposphère (Seinfeld and Pandis, 1998).

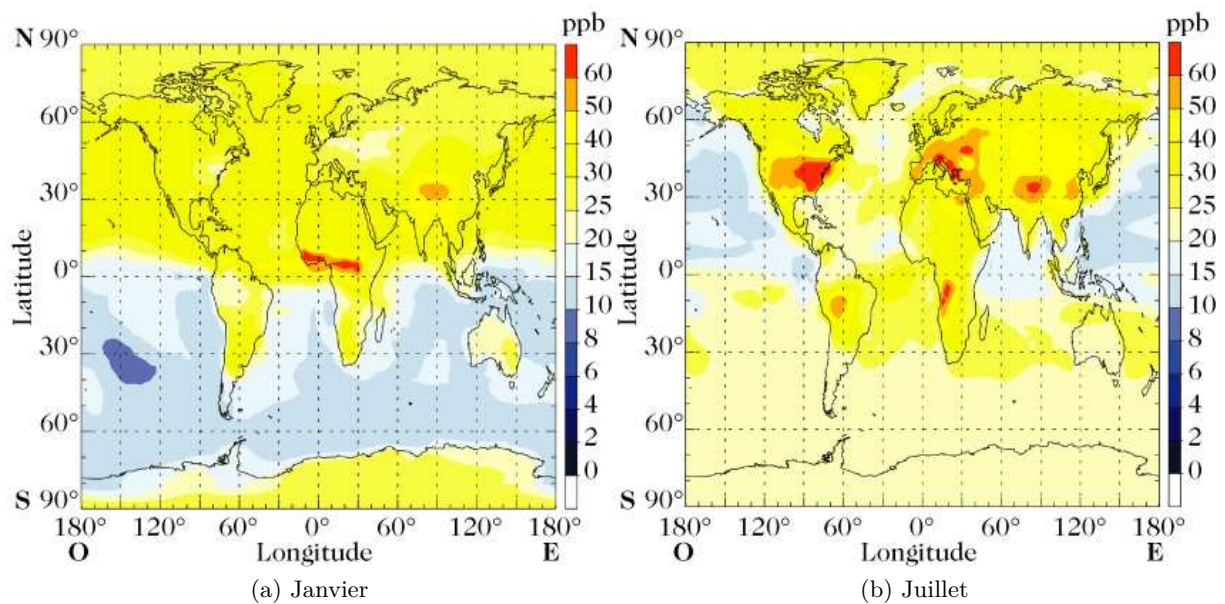


FIGURE 1.2: Variabilité spatiale d'ozone de surface pour la période actuelle (Modèle LMDZ-Inca - Haeglustaine).

d’ozone de surface en Europe montrent des valeurs entre 20 et 30 ppbv. Les mesures actuelles montrent des concentrations autour de 60 ppbv dans les moyennes latitudes de l’hémisphère nord.

En général, les quantités d’ozone sont données en rapport de mélange volumique (ppbv) et non en concentration (nombre de molécules par unité de volume) pour s’affranchir de la variation rapide, en altitude, de la densité totale atmosphérique. Mais cette dernière grandeur est ce que mesurent tous les instruments. A titre d’indication, 10 ppbv est équivalent à  $2.5 \cdot 10^{11}$  molécules. $\text{cm}^{-3}$ .

Dans les moyennes latitudes à 500 hPa, on observe une variation saisonnière de l’ozone avec un maximum au printemps et/ou en été et une amplitude de la variabilité de 20-30 ppbv. En effet, à ces latitudes, au printemps, le retour du soleil permet la formation du radical hydroxyle ( $OH$ ) et par conséquent la formation d’ozone par oxydation du méthane ( $CH_4$ ) et du monoxyde de carbone ( $CO$ ) dans la troposphère libre. D’autre part, c’est à cette période que l’impact des intrusions d’air stratosphérique est important faisant aussi augmenter les concentrations d’ozone dans la troposphère. En été, la température dans les basses couches augmente, ce qui rend plus efficace les émissions des précurseurs et la production photochimique de l’ozone dans la couche limite atmosphérique.

L’ozone a un impact sur le climat marqué par les saisons et hétérogène géographique-ment. Le forçage radiatif global de l’ozone de  $0.35 \text{ W.m}^{-2}$  (IPCC, 2007) est plus faible que le forçage radiatif des gaz à effet de serre de longue durée de vie ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ , halocarbonés) qui est de  $2.45 \text{ W.m}^{-2}$  (Delmas et al., 2005). L’impact de l’ozone sur la température est plus important au niveau de l’UTLS (Upper Troposphere Lower Stratosphere = région de la tropopause) (Figure 1.3). En effet, la température étant minimum au niveau de l’UTLS, la différence d’énergie associée à l’absorption du rayonnement infra-rouge émis par la surface et l’émission du corps noir à la température locale est la plus importante (Delmas et al., 2005).

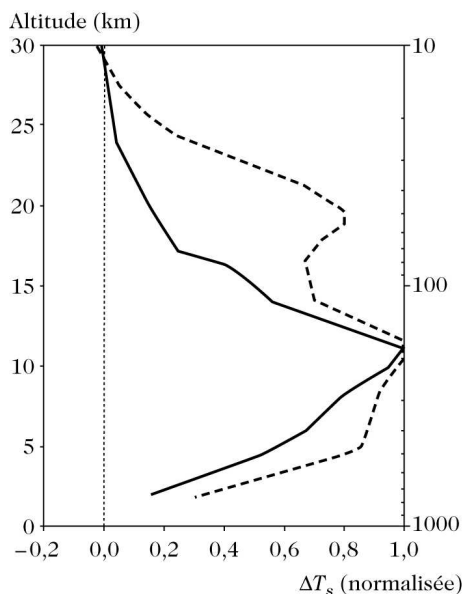


FIGURE 1.3: Sensibilité de la température de surface à une perturbation de 10 ppbv (10%) en ozone en fonction de l'altitude à laquelle est appliquée cette perturbation, en trait plein (en trait pointillé) (Delmas et al., 2005).

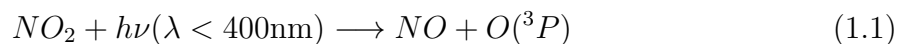
## 1.1 Sources et puits de l'ozone

### 1.1.1 Chimie

#### Sources photochimiques

La production photochimique nette de l'ozone dépend de nombreuses réactions à la fois de production et de destruction de l'ozone. Le rayonnement solaire est nécessaire pour produire de l'ozone troposphérique mais il peut aussi être absorbé par celui-ci et le détruire. Cela dépend des longueurs d'onde.

Dans la troposphère, l'ozone est produit par photodissociation du dioxyde d'azote ( $NO_2$ ) à une longueur d'onde inférieure à 400 nm, ce qui donne une molécule d'oxygène à l'état fondamental qui se recombine avec du dioxygène.



En revanche, l'ozone peut être détruit par photodissociation dans des gammes de longueurs d'onde variant entre la bande de Hartley-Huggins (290-320 nm, 310-360 nm) dans l'ultra-violet, la bande de Chappuy (440-850 nm) dans le visible (Figure 1.4). Cette ré-

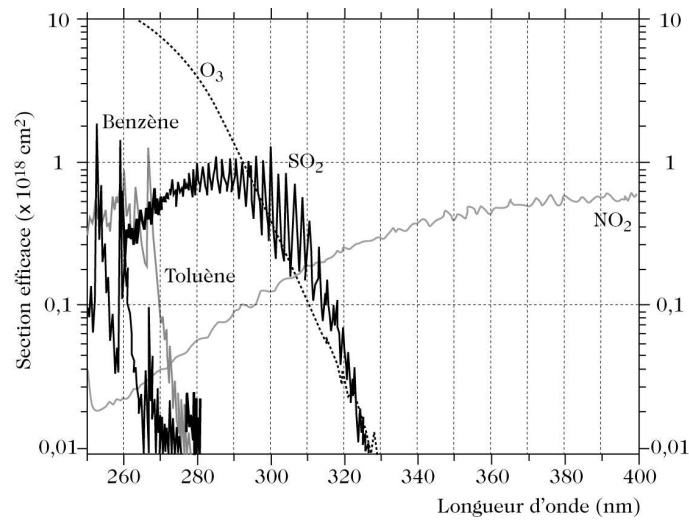
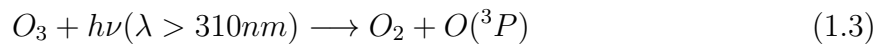


FIGURE 1.4: Spectre d'absorption de l'ozone et de quelques autres espèces fréquemment mesurées dans le domaine spectral de l'ultra-violet.

action produit de l'oxygène atomique dans l'état fondamental ( $O(^3P)$ ) qui va finalement conduire à la recombinaison immédiate de l'ozone (Réaction (1.2)), ou dans l'état excité ( $O(^1D)$ ) suivant les longueurs d'onde :



L'atome  $O(^1D)$  produit par la réaction de photodissociation de l'ozone à des longueurs d'onde inférieures à 310 nm réagit avec la vapeur d'eau pour former le radical hydroxyle ( $OH$ ) :

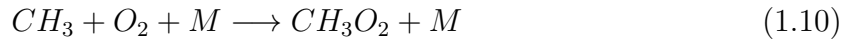
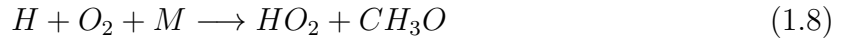


D'autre part, le monoxyde d'azote ( $NO$ ), produit par la Réaction (1.1) se recombine presque aussitôt avec l'ozone ( $O_3$ ) pour produire à nouveau du dioxyde d'azote ( $NO_2$ ). La conversion de  $NO$  en  $NO_2$  étant très rapide, le contenu en oxydes d'azote dans l'atmosphère s'exprime par le contenu de la famille des  $NO_x$  ( $NO_x = NO_2 + NO$ ).

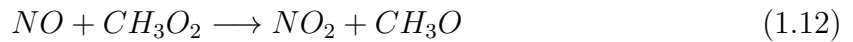


Pour qu'il y ait production nette d'ozone, l'équilibre photochimique entre  $NO$  et  $NO_2$  doit favoriser la formation du  $NO_2$  en présence des radicaux hydroperoxyde ( $HO_2$ ) et méthyl-

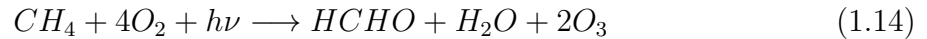
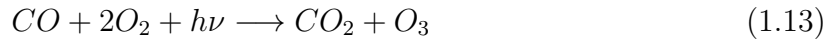
peroxyde ( $CH_3O_2$ ). Ces derniers sont produits à grande échelle au travers de l'oxydation du monoxyde de carbone ( $CO$ ) (Réactions (1.7) et (1.8)) et du méthane ( $CH_4$ ) (Réactions (1.9) et (1.10)) par le radical hydroxyle ( $OH$ ). Ces réactions sont lentes, le temps de vie de l'ozone varie alors entre 2 et 3 semaines.



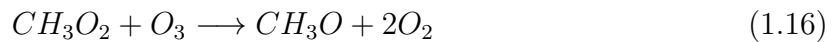
Ainsi  $NO_2$  peut être recombéné à partir de  $NO$  sans destruction d'ozone (Réactions (1.11) et (1.12)).



Les équations bilan de la production d'ozone par le méthane ( $CH_4$ ) et le monoxyde de carbone ( $CO$ ) sont les suivantes :

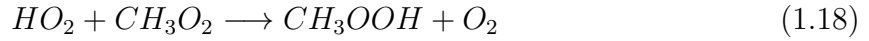
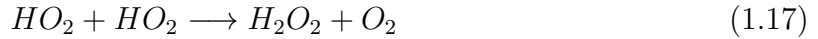


Les Réactions (1.11) et (1.12) sont en compétition avec



Lorsque les concentrations des  $NO_x$  sont faibles ( $< 20$  ppt), ce sont les réactions de destruction de l'ozone par les radicaux peroxydes ( $HO_2$  et  $CH_3O_2$ ) (Réactions (1.15) et (1.16)) qui sont privilégiées et qui conduisent à la perte photochimique de l'ozone. D'autre part,  $HO_2$  et  $CH_3O_2$  peuvent réagir entre eux et leur concentration diminue, ce qui induit une baisse de production d'ozone.





où

$H_2O_2$  et  $CH_3OOH$  sont solubles et lessivés par précipitation.

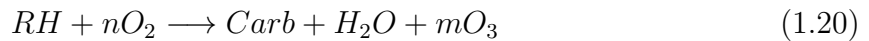
L'ozone pourra diminuer en modifiant les équilibres photochimiques décrits précédemment. Pendant le jour, en présence de très faibles concentrations de  $NO$  ( $< 20$  ppt), le radical hydroxyle ( $OH$ ) permet la décroissance de l'ozone ( $O_3$ ).



Pendant la nuit et en présence de  $NO$  en excès par rapport à  $O_3$  (panache urbain jeune),  $NO$  est transformé en  $NO_2$  avec destruction d'ozone (Réaction (1.6)).

Pour la couche limite atmosphérique continentale, l'oxydation par le radical  $OH$  des hydrocarbures non méthaniques ( $HCNM$ ) (isoprène, monoterpènes, alcanes, alcènes, alcynes, composés aromatiques, hydrogénés, alcools, aldéhydes, acides organiques) qui entrent dans la famille des composés organiques volatiles ( $COV$ ), domine alors la production des radicaux  $RO_2$ . Ces derniers permettent, tout comme  $HO_2$  et  $CH_3O_2$ , la reconversion de  $NO$  en  $NO_2$  sans perte d'ozone. La production d'ozone est alors rapide et se fait localement.

L'équation bilan de la production d'ozone par les hydrocarbures ( $COV$ ) est la suivante :



où

$RH = HCNM$ ,

$Carb$  = composé carbonyle (aldéhyde) que l'on peut noter aussi  $R'CHO$ ,

$m$  varie entre 2 et 14 suivant la nature de l'hydrocarbure.

Certains carbonyles sont directement émis dans l'atmosphère et participent alors directement à la production d'ozone.

Cependant, certains  $HCNM$  en excès, par exemple dans un couvert forestier, peuvent participer directement à la destruction d'ozone, c'est l'ozonolyse.

Ainsi, les précurseurs de l'ozone troposphérique sont le  $CH_4$ , le  $CO$  et les  $COV$  ( $HCNM +$

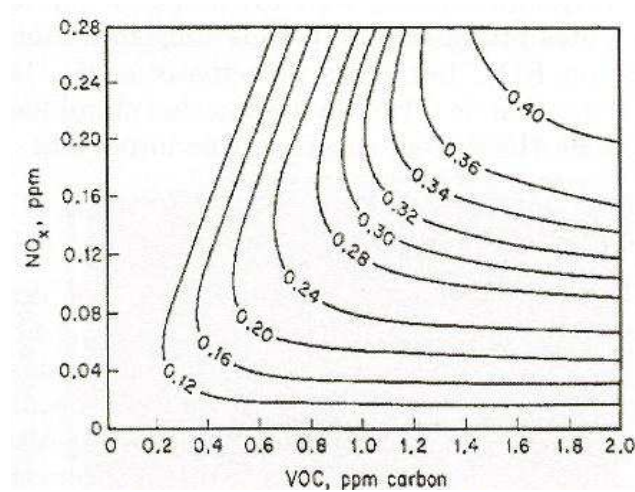


FIGURE 1.5: Variation de l'ozone en fonction des quantités de  $NO_x$  et de  $COV$  (Seinfeld and Pandis, 1998).

*Carb*) en présence des  $NO_x$  qui proviennent des émissions anthropiques (combustion incomplète d'énergies fossiles venant de l'industrie, du trafic automobile, du chauffage domestique ou de la combustion de la biomasse) ou naturelles (végétation, éclairs, sols).

La relation entre l'ozone et ses précurseurs n'est pas linéaire. Deux régimes chimiques ont été déterminés pour comprendre le lien entre l'ozone et ses précurseurs. L'atmosphère dite naturelle correspond au régime *NOx limitant* (Seinfeld and Pandis, 1998). C'est le régime défini par un rapport  $\frac{COV}{NO_x}$  fort et qui correspond à des zones rurales ou des zones avec peu de sources de  $NO_x$  en présence de  $COV$ . L'atmosphère polluée correspond au régime *COV limitant*. C'est le régime défini par un rapport  $\frac{COV}{NO_x}$  faible et qui correspond aux zones urbaines. Les cas extrêmes se trouvent dans la couche limite en période estivale dans les zones urbaines où les sources de  $NO_x$  sont importantes ou bien à l'arrivée de panaches liés aux sources de  $NO$  dans les zones rurales où les sources de  $COV$  sont importantes (Figure 1.5).

La Figure 1.6 résume les différents facteurs pouvant induire la production ou la destruction d'ozone. En ce qui concerne la production d'ozone, on remarque une grande différence entre la troposphère continentale et la troposphère marine. Ceci est cohérent avec le fait que les concentrations des  $NO_x$  sont plus importantes au-dessus des continents car leurs sources d'émissions y abondent. On retrouve cette différence entre l'hémisphère nord et l'hémisphère sud car les émissions des  $NO_x$  sont plus importantes dans l'hémisphère nord. La production nette d'ozone ( $P(O_3) - L(O_3)$ ) qui dépend des teneurs en  $NO_x$

dans l'atmosphère (Figure 1.6b) est plus importante dans les basses couches entre 30°N et 60°N où les émissions anthropiques des  $NO_x$  sont plus intenses et à 8-10 km d'altitude entre 30°S et 30°N où les  $NO_x$  sont émis par les éclairs. Les voies principales de production et de dégradation chimique de l'ozone à l'échelle planétaire sont respectivement les Réactions (1.11) et (1.4). D'autre part, il faut noter que contrairement aux termes de production  $P(O_3)$  et de destruction  $L(O_3)$  d'ozone élevés (4 ou  $-4.10^{11}$  molécules.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>), la production nette d'ozone est faible et même négative, sauf au-dessus des continents.

### Puits dans la couche limite

Dans la couche limite, l'ozone est détruit par déposition sèche au sol. C'est le puits dominant à la surface des continents. Soit l'ozone subit une décomposition thermodynamique catalysée par les surfaces ( $2O_3 \rightarrow 3O_2$ ) soit une absorption par la végétation, ce qui dépend de la nature des plantes et de leur activité stomatique. Le flux moyen d'ozone  $F_{dO_3}$  déposé au sol à l'échelle d'une surface  $A$  s'écrit :

$$F_{dO_3} = \frac{AH}{A} \frac{d[O_3]}{dt} = [O_3]v_{dO_3} \quad (1.21)$$

où

$H$  est la hauteur de la couche limite dans laquelle les molécules d'ozone peuvent rentrer en contact avec le sol,

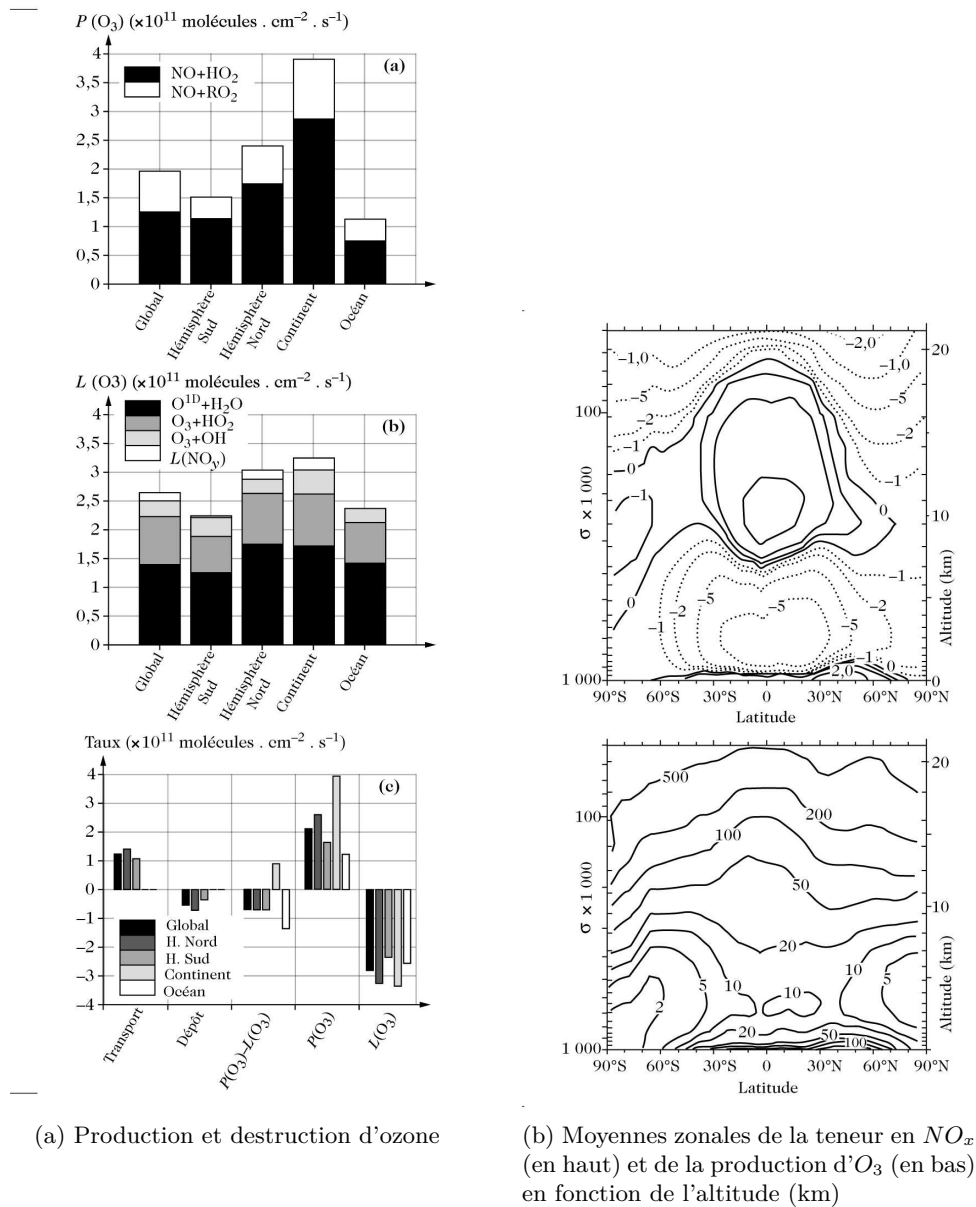
$v_{dO_3}$  est la vitesse de dépôt des molécules d'ozone.

La vitesse de déposition varie selon les surfaces entre 0.7 mm.s<sup>-1</sup> au-dessus des océans (eau et glace) et 4 mm.s<sup>-1</sup> au-dessus des continents (forêts équatoriales). Aux latitudes tempérées, les vitesses de dépôt varient entre 2 et 4 mm.s<sup>-1</sup> et sont maximales en été.

Un autre puits important dans la couche limite est la titration de l'ozone en présence des  $NO_x$  qui se produit en l'absence de lumière (Figure 1.7).

### 1.1.2 Transport

Comme nous venons de le voir, l'ozone est un constituant secondaire produit dans la stratosphère, la couche limite (continentale ou marine) et la troposphère libre à des échelles de temps différentes, et le temps de vie de l'ozone varie entre une semaine et un



(a) Production et destruction d'ozone

(b) Moyennes zonales de la teneur en  $NO_x$  (en ppt) et de la production nette de  $O_3$  en (ppbv/jour) en fonction de l'altitude (km)

FIGURE 1.6: Impact des sources sur la production d'ozone : (a) Histogrammes selon les sources, les régions, pour la troposphère globale, l'hémisphère nord, l'hémisphère sud, la troposphère continentale et la troposphère marine, (b) carte des répartitions des  $NO_x$  (en ppt) et de la production nette de  $O_3$  en (ppbv/jour) en latitude et longitude (Delmas et al., 2005).

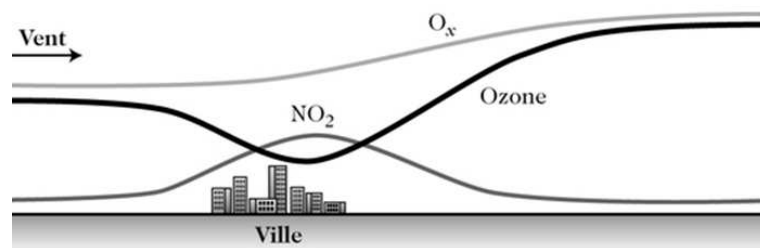


FIGURE 1.7: Concentrations d'ozone décorrélées des concentrations des  $NO_x$  (Delmas et al., 2005).

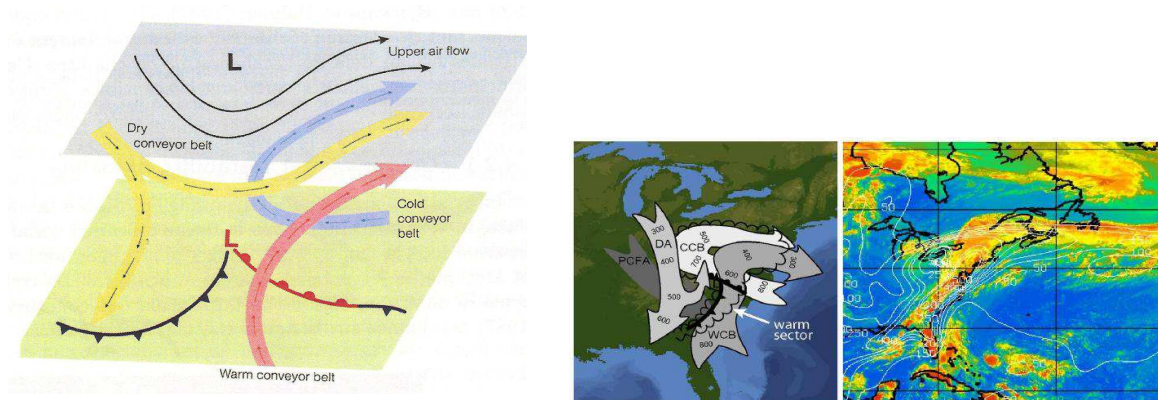


FIGURE 1.8: Schémas d'une perturbation liée aux courants de grande échelle (WCB, CCB, DI).

mois. Des échanges entre ces différents réservoirs peuvent se produire et jouent un rôle majeur dans la variabilité de l'ozone troposphérique observée.

### Transport à grande échelle

Le transport à grande échelle relie les différentes régions sources de l'ozone. Aux moyennes latitudes, les circulations de grande échelle se développent au voisinage d'une perturbation barocline. Celle-ci se caractérise par un front chaud, un front froid et un secteur chaud entre les deux fronts dont le développement correspond à celui de la dépression. Ainsi, trois types de circulation agéostrophiques sont distingués, à savoir, le Warm Conveyor Belt (WCB), le Cold Conveyor Belt (CCB) et l'intrusion sèche (DI ou DA) (Figure 1.8). Le WCB permet de transporter de l'air chaud et humide depuis la zone anticyclonique à l'est de la perturbation où les polluants secondaires comme l'ozone peuvent éventuellement s'accumuler. Le CCB permet de transporter des masses d'air à travers la zone frontale et comme pour le WCB permet d'alimenter la perturbation avec de l'air provenant de la région anticyclonique à l'avant du front chaud. L'intrusion d'air sec permet un transport d'air vers la moyenne troposphère depuis la tropopause où l'air est riche en ozone et pauvre en humidité et en polluants primaires tels que les hydrocarbures et les oxydes d'azote.

Dans l'hémisphère nord, les masses d'air advectées peuvent se déplacer rapidement au travers de continents grâce aux jet arctique, polaire et subtropical correspondant aux valeurs maximales du vent zonal (Figure 1.9). Ils sont situés sous la tropopause et permettent des échanges zonaux plus rapides que les temps caractéristiques des phénomènes chimiques.

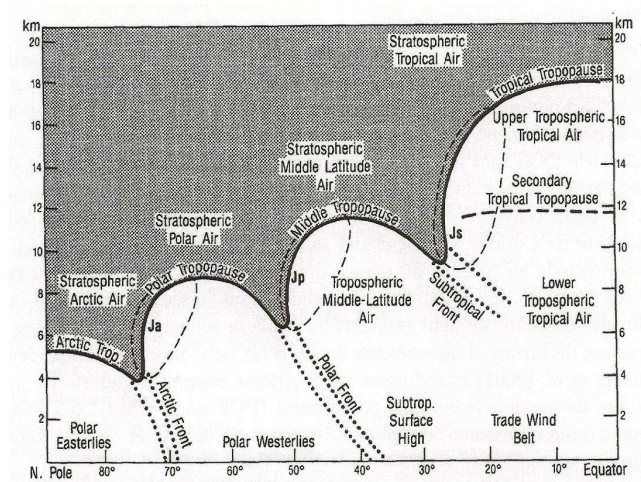


FIGURE 1.9: Coupe méridionale conceptuelle de la forme de la tropopause du pôle Nord à l'équateur et des courants jet associés (Ja : Jet arctique, Jp : jet polaire, Js : jet subtropical) (Shapiro et al., 2004).

## Redistribution des polluants en altitude

La couche limite s'étend du sol à 2-3 km et c'est dans ces premiers kilomètres que l'on trouve les sources d'émission des précurseurs d'ozone décrits dans la partie précédente. Les échanges de petite échelle entre ce réservoir et la troposphère libre sont importants à étudier pour comprendre la distribution verticale de l'ozone. Un modèle simple de couche limite a été développé par l'océanographe suédois Vagn Walfrid Eckman. Il définit deux cas : une région de basses pressions liée à une convergence de masses et à une ascendance, et une région de hautes pressions liée à une divergence de masses et à de la subsidence. C'est ce qui est appelé pompage de la couche limite d'Eckman (Figure 1.10). Dans les régions anticycloniques, la subsidence associée restreint l'extension verticale de la couche limite. Dans la région anticyclonique continentale, celle-ci se caractérise par trois composantes : une couche mélangée très turbulente le jour, une couche résiduelle nocturne moins turbulente et contenant de l'air de la couche mélangée, et une couche limite nocturne stable (Figure 1.11).

Dans les régions cycloniques (dépressionnaires), l'influence de la surface peut s'étendre à plus haute altitude (Figure 1.12). La région de convergence dépressionnaire favorise la convection qui permet un transport rapide d'ozone et de ses précurseurs vers la haute et moyenne troposphère. Ceci joue un rôle sur la production d'ozone dans la troposphère



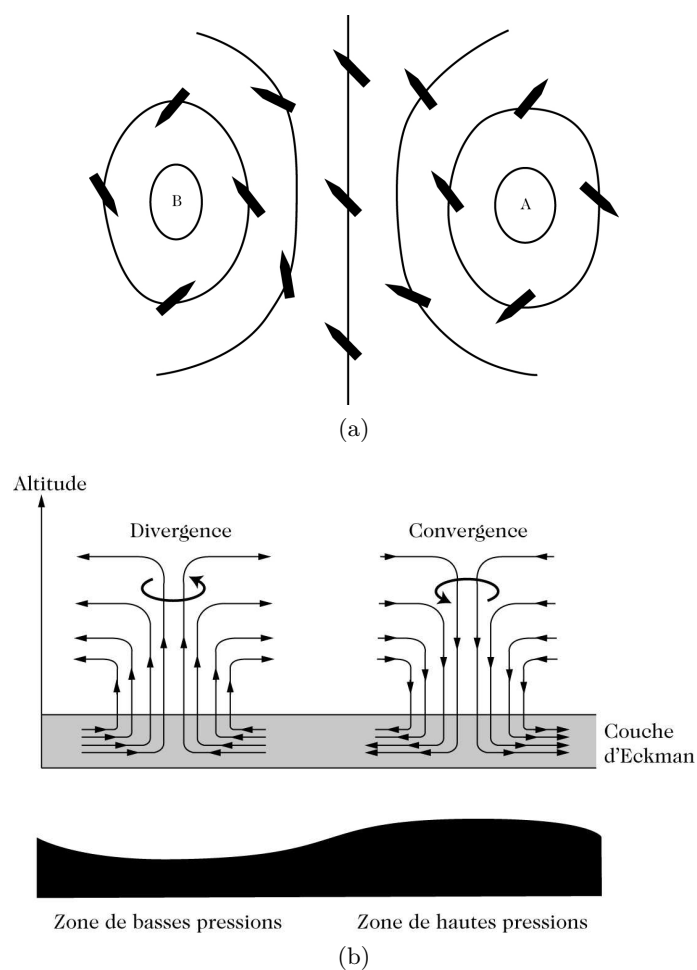


FIGURE 1.10: Schémas simples du pompage d'Eckman en coupes (a) horizontale et (b) verticale. Les flèches correspondent à l'écoulement.

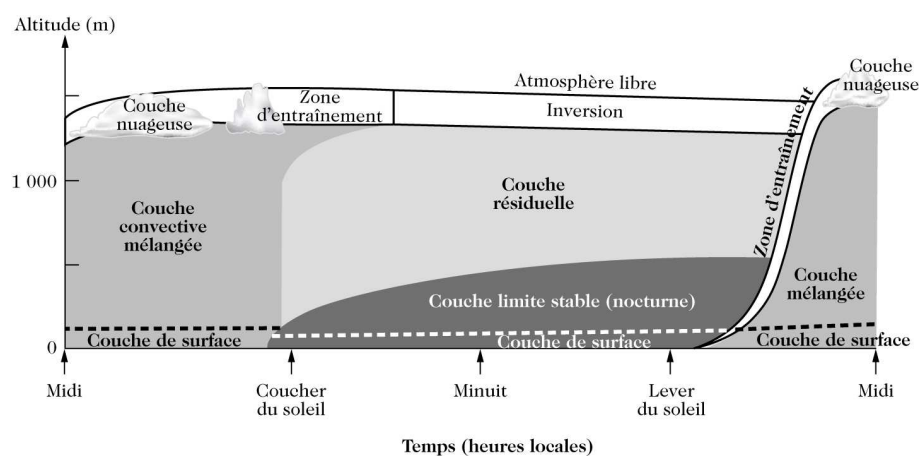


FIGURE 1.11: Schéma du cycle diurne de la couche limite.

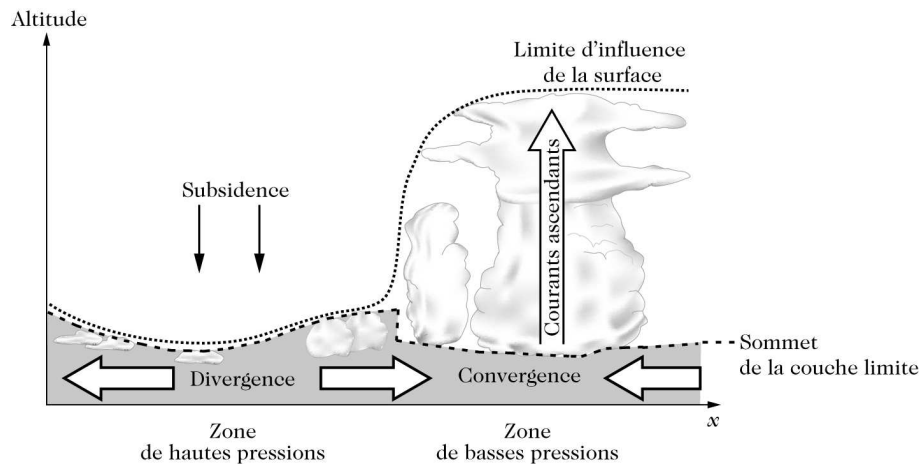


FIGURE 1.12: Subsidence et ascendance - Développement d'un système convectif.

libre.

### Source stratosphérique

Les ondes de Rossby planétaires peuvent interagir avec les couches inférieures de l'atmosphère pour donner lieu aux perturbations baroclines dont on a parlé plus haut, pouvant elles-mêmes induire une déformation de la tropopause. Ces phénomènes peuvent conduire à des intrusions d'air stratosphérique dans la troposphère. L'intrusion se fait parallèlement aux surfaces isentropes. L'étirement en longs filaments stratosphériques permet un mélange de façon irréversible avec de l'air des plus basses latitudes. En utilisant les profils d'ozone mesurés à six stations européennes (Pic du midi, OHP, Payerne, Hohenpeissenberg, Uccle, Jülich) Beekmann et al. (1994a) trouvent des corrélations significatives entre l'ozone et la vorticité potentielle (PV) qui est un traceur des masses d'air stratosphériques à la fois dans la basse stratosphère (225 hPa) et dans la moyenne troposphère (500 hPa) (Figure 1.13).

Ces phénomènes sont plus intenses aux moyennes latitudes et dans l'hémisphère nord (Figure 1.14).

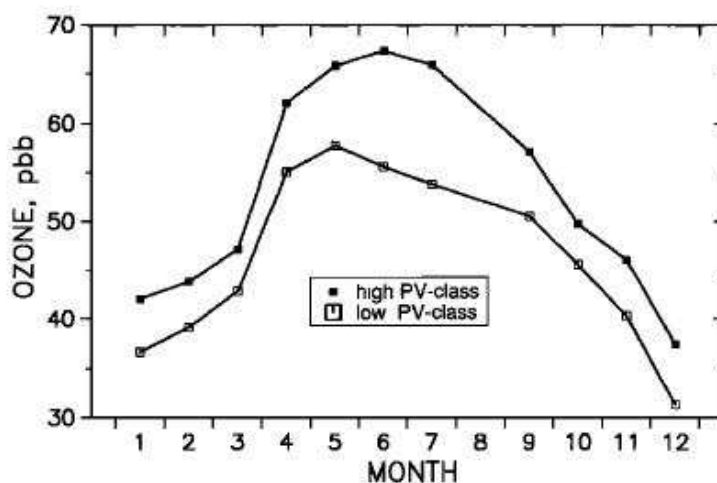
Aux moyennes latitudes, ils peuvent avoir lieu jusqu'à 18 fois par jour dans l'hémisphère nord, ce qui représente une surface de  $2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^2$ , soit un flux d'ozone de la stratosphère vers la troposphère de  $5.7 \pm 1.3 \cdot 10^{10} \text{ molécules.cm}^2.\text{s}^{-1}$ . Un flux d'ozone par événement correspond à  $7 \pm 1.5 \cdot 10^{32} \text{ molécules/jour}$ . Ces phénomènes sont plus nombreux en automne/hiver (Figure 1.15).



Pressure Level/Season	Normalization of Seasonal Variation	Slope $\pm 1\sigma$ ppb/pvu	Correlation Coefficient, $r$	Significance, %	Number of Cases
225 hPa	no	$37.7 \pm 2.4$	0.83	>99.9	117
all seasons	yes	$33.6 \pm 2.2$	0.82	>99.9	117
350 hPa	no	$17.6 \pm 3.2$	0.45	>99.9	117
all seasons	yes	$17.7 \pm 3.0$	0.48	>99.9	117
500 hPa	no	$35.2 \pm 7.5$	0.40	>99.9	117
all seasons	yes	$27.1 \pm 6.6$	0.36	>99.9	117
March to July	no	$39.0 \pm 10.0$	0.50	>99.9	47
	yes	$34.7 \pm 9.1$	0.49	>99.9	47
August to October	no	$18.5 \pm 13.9$	0.22	81	38
	yes	$14.0 \pm 15.1$	0.15	64	38
November to February	no	$26.4 \pm 11.1$	0.40	98	32
	yes	$26.5 \pm 10.4$	0.41	98	32

Slope of regression line, correlation coefficient, and its significance are estimated by linear regression [Press *et al.*, 1986].

(a) Table récapitulative des facteurs de corrélation (*correlation coefficient* -  $r$  et *significance*) entre l'ozone et la PV.



(b) Variation saisonnière de l'ozone lié à de fortes valeurs de PV (stratosphère) et à de faibles valeurs de PV (troposphère) à 500 hPa.

FIGURE 1.13: Corrélation entre l'ozone et la vorticité potentielle (PV) (Beckmann *et al.*, 1994a).

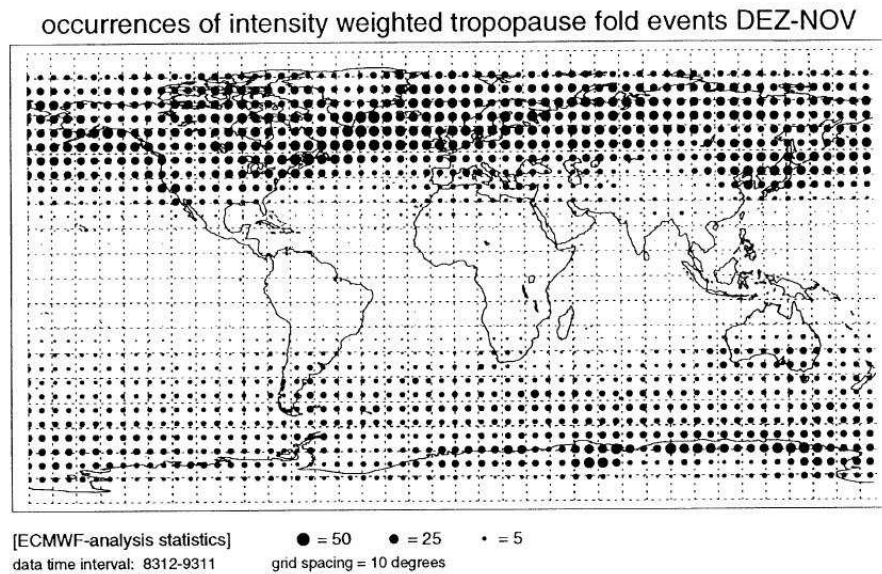


FIGURE 1.14: Carte du nombre et de l'intensité des intrusions d'air stratosphérique dans la troposphère sur tout le globe (Beekmann et al., 1997).

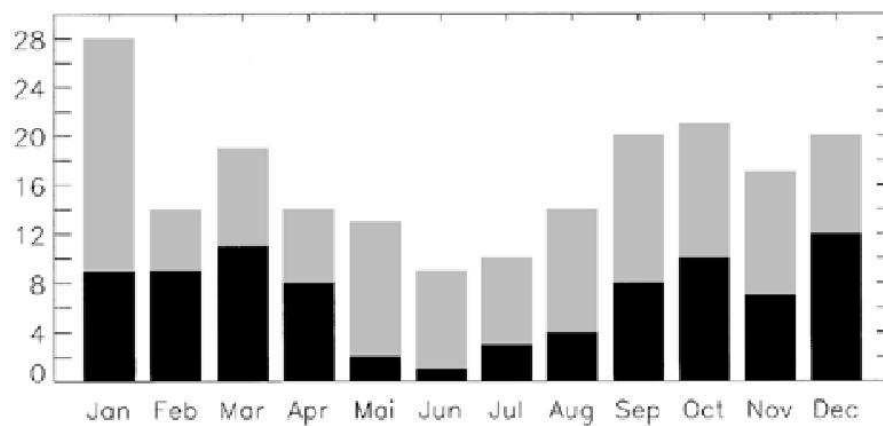


FIGURE 1.15: Variation saisonnière du nombre d'événements d'intrusion d'air stratosphérique dans la troposphère au-dessus de Zugspitze (en gris) et de Wank (en noir) (Beekmann et al., 1994a).

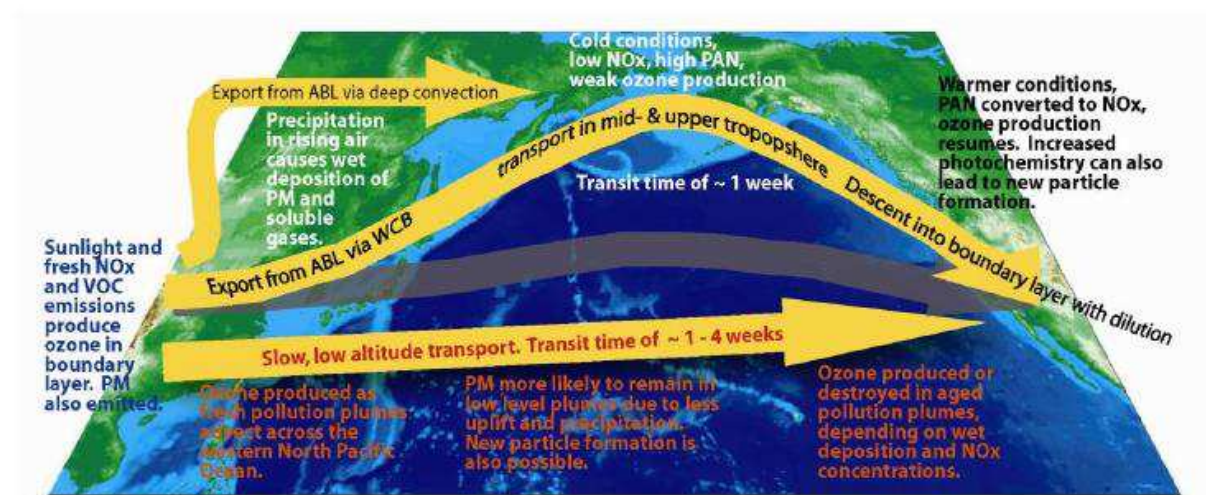


FIGURE 1.16: Carte récapitulative des processus de transport inter-continental au-dessus du Pacifique et leurs impacts sur la variabilité de l'ozone troposphérique. Le texte en bleu correspond aux processus de la couche limite continentale, en jaune aux processus de transport dans les basses couches, en blanc et noir aux processus de transport à haute altitude (HTAP, 2010).

En conclusion, l'ozone est produit à la fois dans la stratosphère, la couche limite et la troposphère libre en présence notamment du dioxyde d'azote, du méthane, du monoxyde de carbone et des hydrocarbures non méthaniques. Le transport entre ces trois réservoirs a un rôle très important sur la variabilité de l'ozone troposphérique. La carte 1.16 illustre les processus de transport et leurs impacts sur la production d'ozone.

## 1.2 Etat de l'art de la variabilité de l'ozone

La colonne totale d'ozone est mesurée pour la première fois en 1924 depuis le sol par un instrument développé par Gordon Dobson. C'est une technique basée sur l'utilisation d'un couple de longueurs d'onde proches, 250 et 320 nm, utilisant la propriété absorbante de l'ozone dans l'UV. L'une est absorbée par l'ozone pendant que l'autre ne l'est que très peu mais les deux sont diffusées de la même façon par les particules. Le Dobson mesure des colonnes d'ozone et, comme 90% de l'ozone total est situé dans la stratosphère, il est plus sensible aux concentrations d'ozone au-dessus de la tropopause.

S'il est possible de mesurer le profil vertical de l'ozone en utilisant la variation de l'épaisseur optique avec l'élévation solaire (mesure par occultation), ceci n'est véritablement utilisable que dans la stratosphère. Au vue de la géométrie de ce type de mesure, les données d'ozone dans la troposphère, si elles existent, ne sont pas exploitables. D'autres instruments ca-

pables de rendre compte de la concentration d'ozone dans la troposphère doivent être considérés.

### 1.2.1 Stations de surface

La première station de surface mesurant l'ozone troposphérique est la station de l'observatoire Montsouris (1876-1907), à Paris, mise en place par A. Levy et donnant des valeurs d'ozone autour de 10 ppbv en moyenne sur une période de 30 ans.

Deux techniques de mesure en surface sont la technique optique et la technique physico-chimique. Les premiers instruments dotés de la première technique sont déployés au début des années 1930 à Arosa (Suisse). Et ceux dotés de la seconde technique ont été utilisés au milieu des années 1930 dans les Tatras (Pologne). Les résultats de mesure oscillent entre 20 et 30 ppbv. Des mesures à Jungfraujoch (Suisse) débutent également dans ces années-là donnant des valeurs moyennes de 30 ppbv.

Au XXI<sup>e</sup> siècle, des études ont montré des valeurs plus élevées de l'ordre de 60 ppbv. En Europe, l'étude de Oltmans et al. (2006) montre qu'à Zugspitze (Allemagne, environ 3 km d'altitude, région continentale) les moyennes mensuelles d'ozone augmentent entre les périodes 1985-1994 et 1995-2004 jusqu'à 2 ppbv tous les mois sauf en juillet. Les moyennes mensuelles passent par un maximum au printemps/été et un minimum en automne/hiver. Les études de Chevalier et al. (2007) sur les mesures à Zugspitze, de Cui et al. (2011) sur les mesures à Jungfraujoch (3.6 km d'altitude) et de Derwent et al. (2007) sur les mesures à Mace Head (Irlande, 8 m d'altitude) montrent toutes une augmentation d'ozone dans les années 1990 et une diminution ou une faible tendance dans les années 2000. Ordóñez et al. (2007) utilisent les données de mesure dans plusieurs stations suisses et trouvent une tendance positive entre 1992 et 2002 d'environ 0.4 ppbv/an qui est plus importante en hiver (0.69 ppbv/an).

Wilson et al. (2012) ont analysé plus finement ces faibles tendances après 1995 et ont mis en évidence des signes différents de tendance d'ozone avec des tendances faibles ou négatives en Espagne et en Hongrie et des tendances positives en Europe centrale (Figure 1.17).

L'étude de Parrish et al. (2012) qui est une analyse comparative directe entre les stations européennes, nord américaines et japonaises, montrent qu'à la différence des deux premières régions où les tendances d'ozone de surface sont faibles ou négatives après 2000, au Japon (Mt. Happon), elles restent significativement positives notamment au printemps

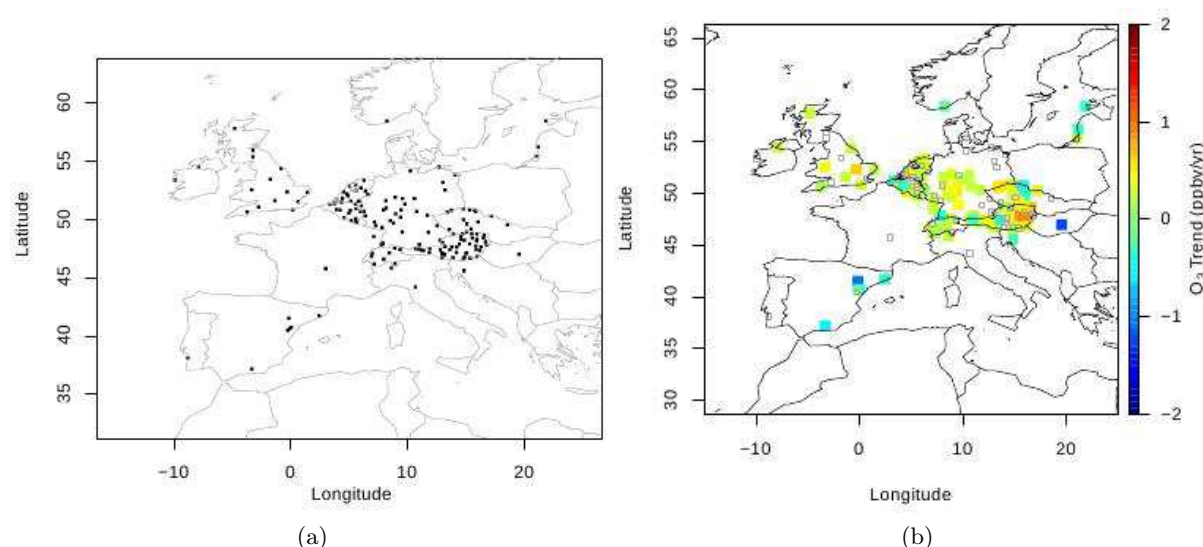


FIGURE 1.17: Tendances d'ozone en Europe.

(a) Répartitions spatiales des stations de mesures, (b) Tendances d'ozone en ppbv/an.

et en été.

Pour analyser l'évolution de l'ozone en surface avant d'être influencé par les émissions européennes, l'étude de Oltmans et al. (2006) sur les mesures à Mace Head (nord-est de l'Atlantique), Izana (Espagne, au large des côtes marocaines, environ 3 km d'altitude, sud-est de l'Atlantique) et aux Bermudes (Grande Bretagne, au large des Etats-Unis, milieu ouest de l'Atlantique), montre une augmentation d'ozone entre 2-3 ppbv pour Izana et 5 ppbv pour les deux autres sites entre les périodes 1987-1994 et 1995-2004. Les différences d'ozone entre les périodes sont plus faibles voire inexistantes pour les mois d'été. Les variations saisonnières avec un maximum au printemps et un minimum en été pour Mace Head et les Bermudes sont différentes de celles trouvées à Izana qui présente un maximum au printemps/été et un minimum en automne/hiver.

Les stations de surface sont les seuls outils capables de nous donner un suivi de l'ozone sur une période d'un siècle. Les concentrations d'ozone ont doublé ou triplé pendant cette période (Figure 1.18). Au cours des deux dernières décennies, différentes études s'accordent à dire que l'ozone en surface en Europe et en Atlantique a augmenté significativement jusqu'au début des années 2000. Certaines y précisent que cela est surtout observé pour les mois d'hiver. Puis, les tendances s'affaiblissent ou deviennent négatives. Néanmoins, une étude plus poussée montre des différences dans le signe des tendances selon les régions d'Europe dont certaines sont moins bien représentées que d'autres. En Asie, les tendances sont toujours positives.



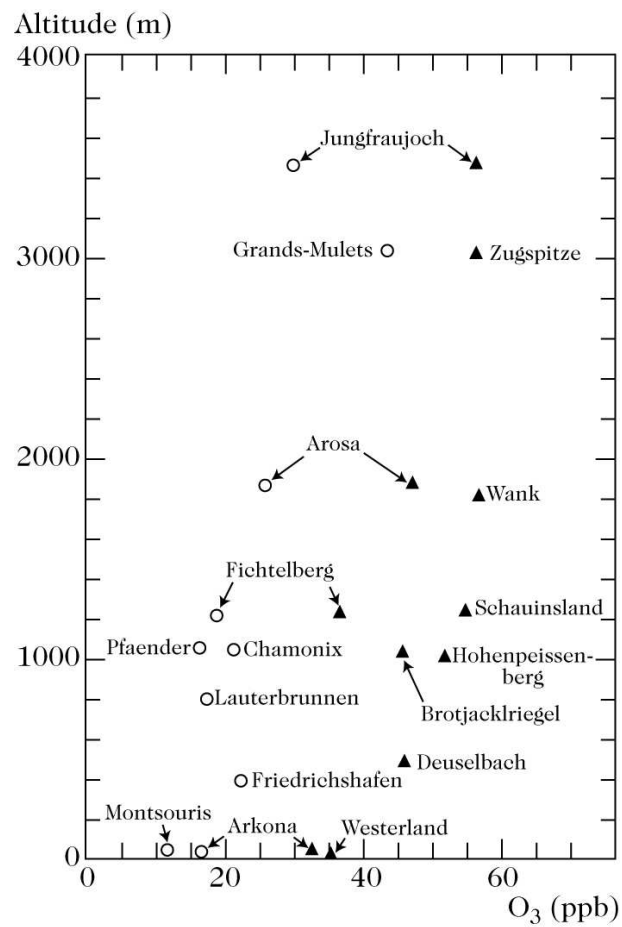


FIGURE 1.18: Mesures d'ozone de surface en Europe depuis les années 1950 (cercle blanc) jusqu'à maintenant (triangle noir) pour les mois d'août à septembre (Brasseur et al., 1999).

## 1.2.2 Profils verticaux

Des profils verticaux sont mesurés depuis les années 1960 avec comme objectif principal la surveillance de l'ozone dans la stratosphère et par la suite dans la troposphère avec une bonne résolution verticale.

### Les sondages ballon

Deux types de sondes électrochimiques embarquées sous ballon ont été utilisées : les Brewer-Mast (BM) et les Electrochemical Cell Concentration (ECC, cf. Chapitre 2). Ceci peut poser des problèmes dans l'étude à long terme des tendances d'ozone (Logan et al., 1999).

### Europe

En Europe, l'étude de Oltmans et al. (2006) qui utilisent les mesures à Hohenpeissenberg (sud de l'Allemagne) montre une diminution de 5 ppbv entre les périodes 1985-1994 et 1995-2004 surtout pour les mois de mai à juillet entre 850 et 700 hPa (1.5 et 3 km). Ils notent une diminution faible de 1990 à 2004 entre 700 et 500 hPa (3 et 5 km).

Jeannet et al. (2007) trouvent une tendance positive entre 1990 et 2002 à Payerne (Suisse) en dessous de 700 hPa à toutes les saisons sauf en hiver. L'étude de Logan et al. (2012) qui utilise les mesures de plusieurs stations a montré des tendances négatives à Payerne et à Hohenpeissenberg à toutes les altitudes entre 1998 et 2008 alors qu'à Uccle (Belgique) et à De Bilt (Pays Bas), la tendance est faible ou positive. En conjugant les tendances à partir de toutes les données, Logan et al. (2012) montrent une tendance négative plus intense en été.

Les tendances en Europe sont très difficiles à évaluer car elles présentent une variabilité suivant les stations et en fonction de la période considérée, des saisons et de l'altitude. La Table 1.1 tente de rendre compte de cette variabilité. Les résultats de mesures de profils d'ozone révèlent des tendances qui vont dans le même sens que celles observées au sol avec des tendances positives jusqu'au début des années 2000 puis une diminution ou un affaiblissement des tendances positives pour la dernière décennie. Mais encore une fois, ce n'est pas vrai partout.

TABLE 1.1: Table récapitulative des tendances d'ozone mesurées en Europe par ballonsonde.

Source	Station	Periode	Saison	Altitude	Tendance
Oltmans et al. (2006)	Hohp	1985-1994 -> 1995-2004	pri/été	850-700 hPa (1.5-3 km)	augmentation de 5 ppbv
Oltmans et al. (2006)	Hohp	1990 -> 2004		700-500 hPa (3-5 km)	diminution faible
Logan et al. (2012)	Hohp	1995 -> 2008		toutes les al- titudes	tendance négative
Logan et al. (2012)	Hohp	1998 -> 2008			tendance faible ou négative selon les altitudes
Jeannet et al. (2007)	Payerne	1990 -> 2002	pri/été/aut	< 700 hPa	tendance positive
Logan et al. (2012)	Payerne	1998 -> 2008			tendance négative
Logan et al. (2012)	Uccle	1998 -> 2008			tendance faible ou positive
Logan et al. (2012)	De Bilt	1998 -> 2008			tendance faible ou positive



### Asie et Amérique du Nord

Si l'on s'intéresse aux autres régions sources d'ozone comme l'Asie et l'Amérique du Nord, des différences dans la variabilité de l'ozone sont observées. D'après l'étude de Oltmans et al. (2006), qui utilisent les données de quatre stations bien réparties sur le Japon (Sapporo, Tsukuba, Kagoshima et Naha), l'ozone augmente entre 1970 et 2004 de près de 5 % à toutes les stations sauf à Tsukuba et Naha car la tendance est calculée à partir de 1990. Dans ce cas, il y a diminution d'ozone dans les basses couches (en dessous de 700 hPa, 3 km d'altitude environ). D'après la même étude qui analyse cinq stations d'Amérique du Nord (Churchill, Edmonton, Goose Bay, Wallops Island, Whiteface Mountain), les tendances entre 1980 et 2004 sont plus faibles que 5 % ou bien il n'y a pas de tendance. A Wallops Island, une augmentation en ozone dans les années 1990 est suivie par une diminution.

### Conclusion

En conclusion, d'après les mesures des profils d'ozone, les tendances en Europe sont variables suivant les stations et les périodes considérées mais le résultat qui peut être commun à plusieurs stations d'Europe centrale, d'Amérique du Nord et d'Asie est une diminution d'ozone ou un affaiblissement des tendances positives pour la dernière décennie.

### Les mesures aéroportées

La technique de mesure aéroportée permet de sonder l'ozone dans des régions où il n'y a pas de station de mesure. Elle a été testée avec succès au cours de plusieurs campagnes de mesure dans les années 1980 (Marenco, 1986; Marenco et al., 1990; Gouget et al., 1996; Jonquière, 1996). TROZ (1969-1975) et GASP (1975-1976) sont deux exemples de campagnes utilisant des avions commerciaux dans le but d'étudier la distribution méridienne de l'ozone dans la troposphère et sa variation saisonnière entre l'Europe et l'Afrique du Sud (Fabian and Pruchniewicz, 1977) pour l'un et faire des mesures d'ozone entre 6 et 13 km au niveau du continent américain, de l'Atlantique et du Pacifique (Holdeman et al., 1977; Falconer, 1979) pour l'autre.

Depuis lors, le programme MOZAIC a été créé et permet la mesure régulière d'ozone avec des avions de lignes. Des études récentes telle que celle de Zbinden et al. (2006) montre, à partir de colonnes troposphériques d'ozone qu'entre 1994 et 2002, une augmentation d'ozone de 1 (printemps et automne) à 2%/an (hiver) suivant les saisons en Europe

(Paris et Francfort) et en Amérique du Nord (New York) avec des moyennes saisonnières marquées par un maximum au printemps/été et un minimum en hiver/automne. D'après l'étude de Thouret et al. (2006), qui porte sur la variabilité de l'ozone dans l'UTLS (région de la tropopause) entre 1994 et 2003, l'ozone dans la haute troposphère en Europe et à l'est des Etats-Unis augmente également de 1% lors de cette période et la variation des moyennes saisonnières est la même. D'autre part, les valeurs moyennes sur les deux régions sont similaires avec 61 ppbv en Europe et 63 ppbv aux Etats-Unis. Logan et al. (2012), qui utilisent des profils d'ozone à l'aide des mesures MOZAIC en Europe (Payerne, Munich, Francfort), trouvent que la tendance d'ozone bascule du positif entre 1995 et 2008 au négatif entre 1998 et 2008 à toutes les altitudes. Schnadt Poberaj et al. (2009) utilisent les mesures des programmes GASP (1975-1979) et MOZAIC (1995-2001) pour définir une tendance à long terme dans l'UTLS, dans l'hémisphère nord (Figure 1.19). Ils trouvent une tendance positive significative à l'est des Etats-Unis et au-dessus de l'Atlantique surtout en hiver et au printemps (les données d'été et d'automne étant biaisées). En Europe, lorsqu'ils utilisent une moyenne par région (Figure 1.20a), c'est au printemps qu'une tendance significativement positive est observée tandis que c'est en été que des tendances positives plus élevées, entre 10 et 20%, sont observées sur une large zone d'Europe lorsqu'ils considèrent les moyennes zonales (Figure 1.20b). Le résultat différent suivant les deux types de moyennes peut être expliqué par une compensation en été des zones de tendance d'ozone négative à l'ouest de l'Europe pour la moyenne régionale.

Au proche orient et en Asie, ils trouvent des tendances positives significatives au printemps/été. Au Japon, Zbinden et al. (2006) trouvent une augmentation de 1%/an (hiver, printemps et été) avec une variation saisonnière marquée par un maximum au printemps et un minimum en été (saison de mousson).

Ainsi, les différentes études sur les mesures aéroportées nous indiquent une augmentation significative d'ozone dans la troposphère durant les deux et trois dernières décennies d'environ 10 à 20% surtout pour les mois de printemps et d'été en Europe, en Amérique du Nord, en Atlantique nord et en Asie. Néanmoins, une étude de tendance sur les dix dernières années indiquent une tendance négative d'ozone en Europe. D'autre part, ces tendances peuvent varier d'une sous-région à une autre comme nous l'avons vu entre l'Europe de l'ouest et l'Europe centrale.

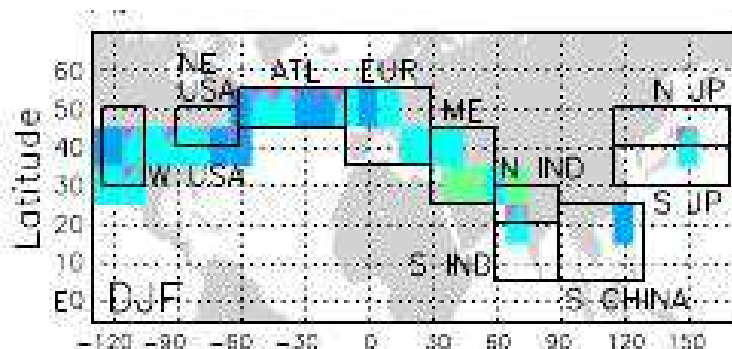


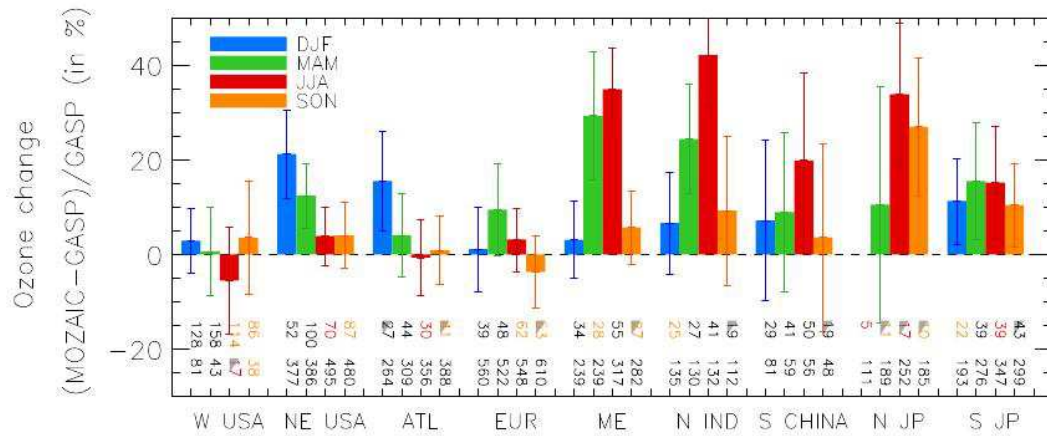
FIGURE 1.19: Mesures aéroportées d'ozone en hiver par le programme GASP et définition des régions pour lesquelles des tendances ont été calculées (Schnadt Poberaj et al., 2009). W USA = ouest des USA, NE USA = nord-est des USA, ATL = Atlantique, EUR = Europe, ME = Proche orient, N (S) IND = nord (sud) de l'Inde, S CHINA = sud de la Chine, N (S) JP = nord (sud) du Japon.

## Bilan

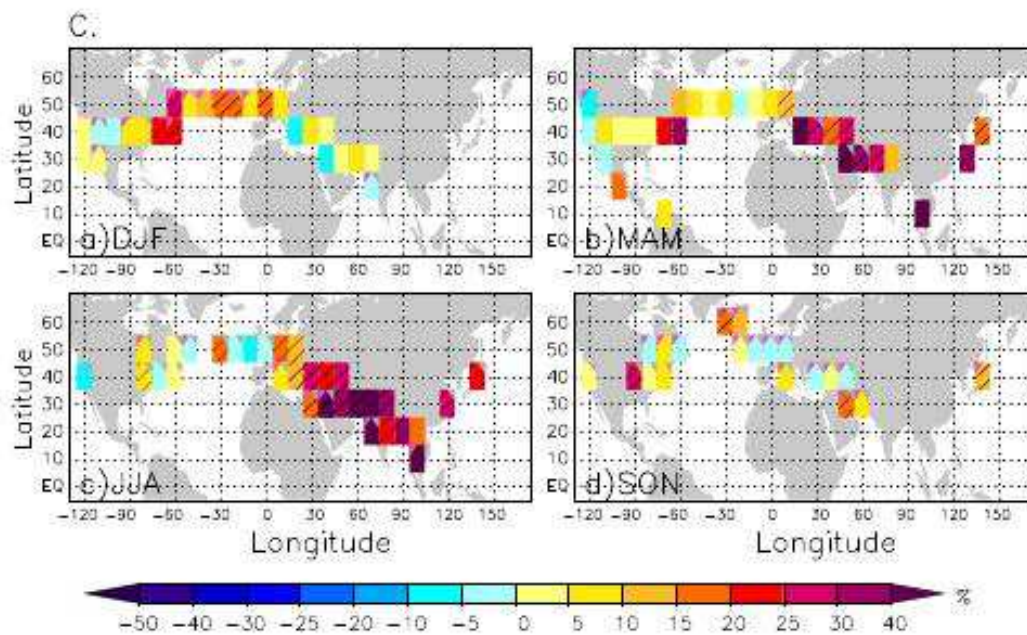
En conclusion, les études sur les mesures de surface, par sonde ozone ou par avion, s'accordent pour dire qu'il y a une tendance positive significative d'ozone dans l'hémisphère nord depuis un siècle. Elle est encore observée depuis 20 à 30 ans mais pas toujours aux mêmes saisons. En effet, au sol, l'augmentation semble être davantage observée en hiver tandis que sur les profils, ce serait plus important au printemps/été. Cependant, des différences de résultat se présentent entre les études lorsqu'il s'agit de comprendre l'évolution de l'ozone sur les dix dernières années. En effet, les études disponibles sur cette période montrent une diminution d'ozone ou une faible tendance positive ou négative qui varie selon les saisons, l'altitude et les régions considérées. En Asie, par exemple, une tendance positive d'ozone est observée au sol alors qu'elle s'affaiblit d'après les études de profils. Malgré une majorité des observations d'ozone située en Suisse et en Allemagne, quelques observations au sol, mieux dispersées en Europe, montrent des tendances différentes entre la région France/Espagne/Italie et l'Europe centrale.

### 1.2.3 Analyse du rôle de la variabilité du transport

Stohl and Trickl (1999) montrent une étude de cas de mesure d'ozone par avion MOZIC au départ de l'Amérique du Nord couplée à des études trajectographiques pour comprendre la variabilité de l'ozone en Europe. Des pics d'ozone mesurés par lidar et ballon sonde sont ainsi reliés à du transport d'ozone à longue distance. En effet au cours du vol, lorsque l'avion croise un Warm Conveyor Belt (WCB) qui advecte des masses d'air



(a) Moyennes zonales



(b) Moyennes régionales

FIGURE 1.20: Tendances d'ozone par région (a) à partir des moyennes zonales, (b) à partir des moyennes régionales (Schnadt Poberaj et al., 2009).

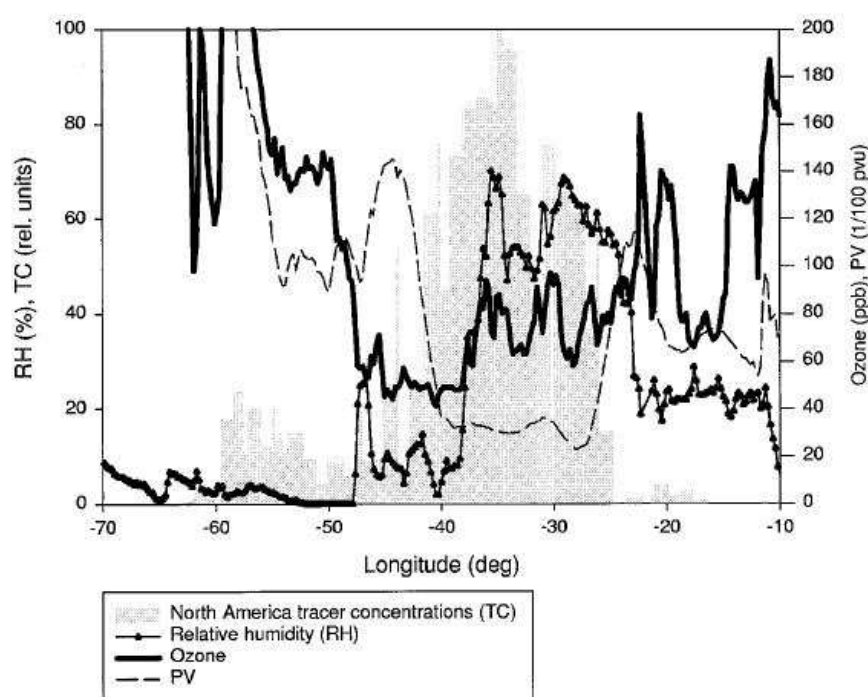


FIGURE 1.21: Mesure d'ozone en parallèle à la PV, à l'humidité et à des traceurs nord américains, au cours d'un vol (Stohl and Trickl, 1999).

d'Amérique du Nord jusqu'en Europe, les mêmes pics d'ozone sont observés en parallèle à de fortes quantités de traceurs nord américains, de faibles valeurs de PV (traceur stratosphérique) et de fortes valeurs d'humidité relative (traceur troposphérique) (Figure 1.21). Néanmoins, il reste difficile de déterminer précisément l'impact du transport à longue distance sur la distribution verticale de l'ozone (Guerova et al., 2006) du fait de la simultanéité et de la proximité géographique des processus associés au transport à longue distance et des intrusions stratosphériques. Cooper et al. (2010) ont étudié le transport d'ozone au-dessus du Pacifique sur une période de 24 ans (1984-2008) et montrent que l'Amérique du Nord est sensible aux émissions des précurseurs d'ozone et à la production d'ozone en Asie.

L'étude menée par Colette and Ancellet (2005) qui porte sur l'analyse climatologique de 27000 profils d'ozone collectés dans 11 stations d'Europe entre 1990 et 2000 a montré que les réservoirs de la couche limite et de la stratosphère ont un impact équivalent sur le bilan de l'ozone troposphérique européen. Les masses d'air proviennent davantage de la couche limite ou du transport transcontinental mais elles apportent moins d'ozone que lorsqu'elles proviennent de la stratosphère. Une étude des tendances sur 30 ans de la variabilité de l'ozone due au transport a également été menée grâce aux mesures d'ozone à Uccle et Ho-



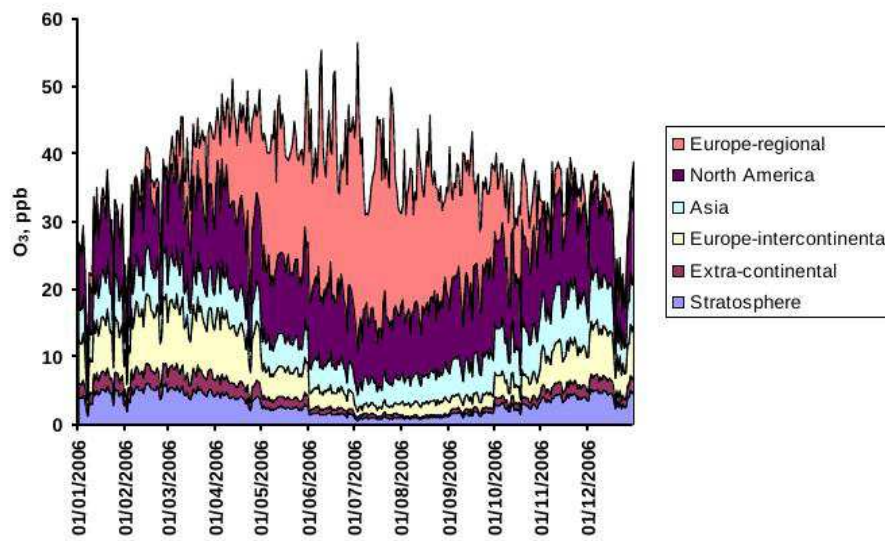


FIGURE 1.22: Contribution des différentes sources d’ozone à une station rurale au sud de l’Angleterre (Derwent et al., 2007). *North America* correspond aux sources de ce continent, d’Atlantique nord et de l’est Pacifique, *Asia* correspond aux sources asiatiques et de l’ouest du Pacifique, *Europe-intercontinental* correspond à de l’advection à l’échelle régionale, *Extra-continental* correspond aux échanges inter-hémisphériques.

henpeissenberg depuis 1970. Elle révèle que l’ozone provenant des basses couches diminue mais la décroissance n’est pas significative. Depuis les années 1980, les couches provenant de la tropopause augmentent mais le contenu en ozone diminue. L’augmentation totale d’ozone troposphérique est attribuée au transport à longue distance mettant en jeu l’impact de la production d’ozone en Amérique du Nord et en Asie sur les concentrations européennes. La contribution de chaque source d’ozone a également été étudiée par Derwent et al. (2007) à une station rurale d’Angleterre pendant l’année 2006 (Figure 1.22). Ils montrent grâce au couplage d’un modèle global avec un modèle régional que deux tiers de l’ozone mesuré sur ce site a été advecté par les processus de transport inter-continentaux et un tiers provient de la production photochimique à l’échelle régionale en Europe. Pour l’ozone apporté via le transport à longue distance, la contribution principale est l’Amérique du Nord et l’ouest de l’Atlantique tandis que les sources stratosphériques, asiatiques et pacifique sont mineures.

### 1.3 Apport des nouvelles mesures : lidar et satellite

Le lidar UV DIAL est un instrument permettant de mesurer des profils d’ozone (cf. Chapitre 2). Il est plus récemment utilisé que les ballons sondes mais des études sur la

variabilité de l’ozone troposphérique existent déjà comme celle de Cooper et al. (2006). Les données lidar permettent d’augmenter la base de données d’ozone dans l’ouest des Etats-Unis où la couverture des mesures d’ozone est faible, et ceci dans le but de suivre l’ozone transporté d’est en ouest au-dessus du pays. Dans l’hémisphère sud, son utilisation n’est pas encore tout à fait exploitée car les données fiables ne sont pas assez nombreuses pour une étude climatologique de l’ozone du fait des contraintes expérimentales (ciel clair, limite de l’altitude la plus haute du profil) (Clain et al., 2009).

Les mesures d’ozone troposphérique par satellite sont plus récentes. Leur utilisation en est encore au stade de la validation. Tang and Prather (2012) ont comparé les mesures de colonnes troposphériques d’ozone par les satellites OMI et TES entre elles et avec un modèle de chimie-transport (CTM) pour les années 2005 et 2006. Ils valident ces mesures tout en reconnaissant une fiabilité moindre pour les basses couches. Pommier et al. (2012) ont comparé les données IASI avec les mesures aéroportées (in situ et lidar) en Arctique dans le cadre du programme POLARCAT au printemps et en été 2008. La mesure de l’ozone troposphérique par IASI est validée malgré quelques biais dans les basses couches et dans l’UTLS résultants notamment de la technique instrumentale utilisée (sensibilité à la température de surface, fonctions de poids pour remonter à l’altitude). Les mesures d’ozone couplées à celles du *CO* montrent que IASI est capable de détecter des intrusions stratosphériques.

Ces mesures, une fois validées, permettront un suivi plus global de la variabilité de l’ozone troposphérique à l’échelle de la planète et seront très utiles dans les régions où les stations et les avions ne sont pas présents.

## 1.4 Conclusion

L’ozone est un constituant secondaire produit à partir de l’oxydation du méthane ( $CH_4$ ), du monoxyde de carbone ( $CO$ ) et des composés organiques volatiles ( $COV$ ) en présence des oxydes d’azote ( $NO_x$ ). Sa durée de vie varie entre quelques semaines et quelques mois selon l’altitude et la répartition spatiale des précurseurs. Les mécanismes de transport jouent un rôle fondamental sur la variabilité de l’ozone. On distingue notamment les échanges entre la couche limite, la stratosphère et la troposphère libre, ainsi que le transport inter-continental. L’ozone a été mesuré sur de longues périodes ( $> 10$  ans) par plusieurs instruments tels que les instruments de surface type analyseur UV, les bal-

lons sonde (BM et ECC) et les instruments aéroportés (MOZAIC). Quelques résultats similaires révèlent un maximum d’ozone en été ce qui est cohérent avec la production photochimique intense de l’ozone à cette période. Les différentes études montrent que les valeurs d’ozone étaient plus faibles dans les années 1980- 1990 que dans les années 1990-2000 avec une tendance significative surtout au cours des années 1990. Des tendances importantes sont observées pour les mois d’hiver. Depuis les années 2000, la tendance s’affaiblit ou devient négative. Cependant, des différences sont observées suivant les régions, même au sein d’un même continent, sur la variabilité inter-annuelle ou encore sur la comparaison de longues séries de mesure issues d’instruments différents. Les nouvelles séries d’observations issues des instruments embarqués sur satellite (IASI), capables de réaliser une estimation de la colonne troposphérique, ou encore des instruments lidar du réseau NDACC commencent à pouvoir être aussi utilisées. Les mesures lidar n’ont pas encore fait l’objet d’études poussées sur la variabilité de l’ozone à long terme dans l’hémisphère nord et plus particulièrement en Europe ; c’est l’un des objectifs des travaux menés dans le cadre de cette thèse. La station de l’Observatoire de Haute Provence (OHP) permet une telle étude. De plus, les mesures de profil d’ozone, à cette station, sont pour la première fois effectuées par deux instruments, le lidar UV DIAL et les sondes ECC (cf. Chapitre 2) depuis vingt ans. La présence du lidar que l’on ne trouve nul part ailleurs en Europe en parallèle des ECC augmente considérablement les observations de l’ozone troposphérique avec une résolution verticale meilleure que les avions ou les satellites. D’autre part, l’OHP est basé à 44°N et 6.7°E à côté du bassin méditerranéen où a été observée une forte anomalie positive d’ozone. En Europe, les stations de référence pour des mesures de profil d’ozone dans la troposphère sont les sites de Hohenpeissenberg (Allemagne) et de Payerne (Suisse). On a vu que des variabilités d’ozone sont observées suivant les régions où se font les mesures. Les mesures sur ces sites de référence ne sont pas représentatives du sud de l’Europe. La Table 1.2 récapitule les différentes stations d’Europe et les instruments associés qui mesurent l’ozone dans la troposphère libre.



TABLE 1.2: Table récapitulative des stations européennes pour la mesure d'ozone dans la troposphère libre.

Station	Position	Altitude (m)	Technique	Période
De Bilt	52.1°N, 5.2°E	4	ECC	1992-2012
Hohenpeissenberg	47.8°N, 11°E	975	BM	1966-1997
			ECC	1997-2012
Legionowo	52.4°N, 21°E	96	BM	1979-1993
			ECC	1993-2012
Madrid	40°N, 3°O		ECC	1995-2012
Payerne	46.5°N, 6.6°E	491	BM	1990-2002
			ECC	2002-2012
Uccle	50.8°N, 4.3°E	100	BM	1969-1997
MOZAIC (Paris, Francfort)				1994-2012
Jungfraujoch	46.5°N, 8°E	3580	Analyseur UV sol	1988-2012
Pic du Midi	42.5°N, 0.05°E	3000	Analyseur UV sol	2004-2012
Zugspitze	47°N, 11°E	3000	Analyseur UV sol	1978-2012
			ECC	1993-2012
OHP	43.9°N, 5.7°E	684	ECC	1991-2012
			Lidar	1990-2012
			Analyseur UV sol	1998-2012



## Chapitre 2

# Mesures des profils d’ozone par lidar et sondes électrochimiques

### 2.1 Introduction

A l’Observatoire de Haute Provence (OHP) deux instruments peuvent mesurer des profils d’ozone dans la troposphère : le lidar et les sondes électrochimiques (ECC). Un troisième instrument, l’analyseur par absorption UV dont nous donnerons une brève description, est également à notre disposition pour mesurer les concentrations d’ozone au sol. Ce chapitre a pour but de décrire d’une part les instruments et d’autre part la chaîne de traitement du lidar et des ECC qui nous a permis de remonter aux concentrations d’ozone à partir de la quantité mesurée par l’instrument (signal lumineux ou intensité d’un courant).

### 2.2 Description des instruments

#### 2.2.1 Le lidar

Le lidar est une technique de télédétection active comme le radar mais au lieu d’émettre une onde radio, il émet une onde lumineuse. Le lidar utilisé pour la mesure de l’ozone troposphérique à l’OHP est un lidar UV DIAL qui a été développé en 1989 par Ancellet et al. (1989). Il fonctionne avec un mode de mesures régulières depuis 1990.

La concentration d’ozone mesurée par cet instrument est donnée par l’expression 2.1.

$$n_{O_3}(z) = -\frac{1}{2\Delta\sigma_{O_3}} \frac{d}{dZ} \ln \frac{S(\lambda_1, Z)}{S(\lambda_2, Z)} \quad (2.1)$$

où

$\Delta\sigma_{O_3} = \sigma(\lambda_1) - \sigma(\lambda_2)$  est la section efficace d'absorption différentielle de l'ozone.

$S(\lambda_i, Z)$  est le signal lidar à la longueur d'onde  $\lambda_i$  ( $i = 1, 2$ ) issu d'une altitude  $Z$  et corrigé du fond de ciel.

Elle dépend donc de la section efficace d'absorption différentielle de l'ozone et de la pente (suivant l'altitude) du rapport des deux signaux.

DIAL veut dire Differential Absorption Lidar avec des mesures à deux longueurs d'onde dont l'une est très absorbée et l'autre peu absorbée par l'ozone. Plusieurs raies d'absorption de l'ozone existent dans l'infra-rouge (IR) et l'ultra-violet (UV). Il a été montré que les bandes dans l'UV sont plus judicieuses pour la mesure des concentrations d'ozone dans l'atmosphère (Megie and Menzies, 1980) que celles dans l'IR. La bande utilisée s'appelle la bande Hartley-Huggins et se situe entre 260 et 320 nm. Elle permet un bon compromis entre la nécessité de disposer d'une section efficace différentielle suffisamment grande (environ  $10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) et une épaisseur optique optimale (environ égale à 1) et le couple de longueurs d'onde choisi se situe donc dans cette gamme. Une étude très approfondie a été faite au cours de la thèse de Papayannis (1989) concernant le choix du couple de longueurs d'onde. Il a montré que le couple 289-299 nm était le plus performant. 289 nm est la longueur d'onde la plus absorbée par l'ozone tandis que 299 nm est considérée comme la longueur d'onde de référence. A partir de 1993, la longueur d'onde de référence est choisie à 316 nm. La Figure 2.1 illustre le choix des longueurs d'onde de la technique DIAL pour mesurer l'ozone ( $\lambda_{on}$  absorbée par l'ozone et  $\lambda_{off}$  peu absorbée par l'ozone) en fonction des bandes d'absorption de l'ozone.

Avec cette technique de mesure DIAL, des erreurs statistique et systématique sur la concentration d'ozone (Equations 2.2 et 2.3 respectivement) peuvent s'exprimer à partir du nombre de photons détectés et des paramètres atmosphériques.

$$\epsilon_1(z) = \frac{1}{2n_c \Delta Z \Delta\sigma_c \sqrt{M_i}} \left[ \sum_{i,j} \frac{N_{Rij}}{(N_{Rij} - N_{Bi})^2} \right]^{1/2} \quad (2.2)$$

où

$n_c$  est la concentration d'ozone à une distance  $Z$ ,

$\Delta Z$  est la résolution spatiale du système de mesure défini comme  $\Delta Z = \frac{c\Delta t}{2}$  avec  $\Delta t$  la

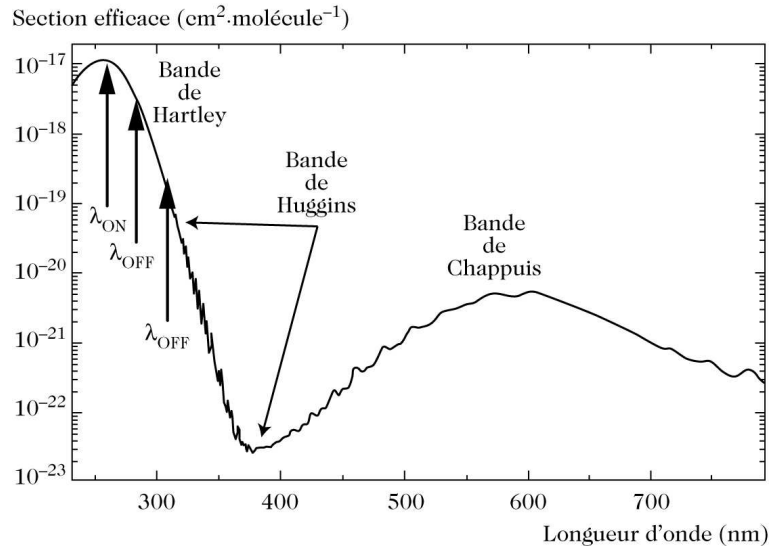


FIGURE 2.1: Section efficace de l’ozone en fonction des longueurs d’onde. Les longueurs d’onde  $\lambda_{on}$  et  $\lambda_{off}$  sont respectivement absorbées ou peu absorbées par l’ozone et elles sont utilisées dans la technique DIAL du lidar pour la mesure de l’ozone.

résolution temporelle du système d’analyse,

$\Delta\sigma_c$  est la section efficace d’absorption différentielle de l’ozone,

$M_i$  est le nombre de tirs sur lequel le signal lidar est moyenné,

$N_{Rij}$  est le signal reçu à la longueur d’onde  $\lambda_i$  et à une altitude  $Z_j$ ,

$N_{Bi}$  est le signal provenant de la luminance du ciel à cette même longueur d’onde  $\lambda_i$ .

L’erreur statistique est liée à l’incertitude sur le signal lidar détecté qui est donné par le rapport signal sur bruit (SNR). Le bruit est défini par les fluctuations aléatoires du fond de ciel et du signal lidar lui-même lors de sa détection. Le bruit de fond de ciel est fortement réduit en dessous de 300 nm mais limite les performances de mesures au-delà. L’erreur statistique donne directement l’information sur la limite de la portée de la technique DIAL car elle dépend de la distance, le signal lidar décroissant avec la distance.

L’erreur systématique est due aux phénomènes de diffusion et d’extinction que subit le faisceau lumineux au cours de sa trajectoire. Elle est définie à partir de l’extinction particulaire (aérosols), la diffusion atmosphérique, l’extinction moléculaire et les interférences dues aux constituants atmosphériques autres que l’ozone.

$$\frac{\delta n_c}{n_c} = \frac{1}{n_c \Delta\sigma_c} \left[ \frac{d}{2dZ} \ln \frac{\beta(\lambda_1, Z)}{\beta(\lambda_2, Z)} - \Delta\alpha_R(Z) - \Delta\alpha_M(Z) - \Delta\alpha_e(Z) \right] \quad (2.3)$$

où

$n_c$  est la concentration d’ozone à une distance  $Z$ ,

$\epsilon_{diff}(Z) = \frac{1}{n_c \Delta \sigma_c} \left[ \frac{d}{2dZ} \ln \frac{\beta(\lambda_1, Z)}{\beta(\lambda_2, Z)} \right]$  est l'erreur due à la diffusion atmosphérique,  
 $\epsilon_R(Z) = \frac{1}{n_c \Delta \sigma_c} [-\Delta \alpha_R(Z)]$  est l'erreur due à l'extinction moléculaire,  
 $\epsilon_M(Z) = \frac{1}{n_c \Delta \sigma_c} [-\Delta \alpha_M(Z)]$  est l'erreur due à l'extinction particulaire,  
 $\epsilon_e(Z) = \frac{1}{n_c \Delta \sigma_c} [-\Delta \alpha_e(Z)]$  est l'erreur due à l'extinction par d'autres constituants que l'ozone et que ceux pris en compte pour le calcul de l'erreur due à l'extinction moléculaire.  
 En particulier, seuls le dioxyde de soufre ( $SO_2$ ) et le dioxygène ( $O_2$ ) présentent des spectres d'absorption avec des épaisseurs optiques comparables à l'ozone dans la gamme 260 à 320 nm,  
 $\beta(\lambda_i, Z)$  avec  $i = 1, 2$ , correspond au coefficient de diffusion Rayleigh à la longueur d'onde  $\lambda_i$  et à l'altitude  $Z$ ,  
 $\alpha_i(Z)$  avec  $i = R, M, e$ , correspond au coefficient d'extinction moléculaire (Rayleigh), particulaire (Mie), et d'autres constituants pouvant interférer à l'altitude  $Z$ .

Ces termes ne dépendent que des quantités d'ozone par rapport aux concentrations en aérosol ou en dioxyde de soufre ( $SO_2$ ) et de l'écart entre les deux longueurs d'onde émises. Le passage de 299 à 316 nm pour la longueur d'onde de référence a permis de réduire davantage l'erreur systématique en dessous de 5 km. Par ailleurs, 316 nm est moins sensible à l'ozone et le signal associé est uniquement variable avec la concentration d'aérosol. L'erreur systématique est également due à l'incertitude sur les sections efficaces d'absorption de l'ozone. Les sections efficaces utilisées sont celles proposées en 1986 par Molina and Molina (1986) et qui sont similaires pour les longueurs d'onde 289 et 316 nm à celles de Bass and Paur (1985). La variation en température de la section efficace est introduite car elle correspond à une variation de l'ordre de 2% des sections efficaces à 289 nm et de 10% à 299 nm. De plus, l'incertitude des sections efficaces d'absorption de l'ozone est de l'ordre de 1.5% d'après plusieurs études près de 290 nm (Yoshino et al., 1988). Par ailleurs, l'erreur systématique est également fonction de la géométrie du dispositif liée à la divergence du faisceau laser et à l'alignement entre les axes du faisceau et du télescope (Figure 2.2). Ceci est exprimé par un facteur géométrique de recouvrement qui est calculé grâce à un modèle (Halldorsson and Langerholm, 1978).

La Figure 2.3 représente la variation de ce facteur par rapport à l'altitude ( $\frac{df_{geo}}{dz}$ ) pour des désalignements différents et deux angles de divergence du faisceau laser obtenus à 316 nm (0.8 mrd) ou à 289 nm (0.4 mrd).

On remarque que la variation du facteur géométrique devient importante ( $> 0.2 \text{ km}^{-1}$ ) dans les basses couches en dessous de 4-5 km environ. Plus le désalignement est fort, plus

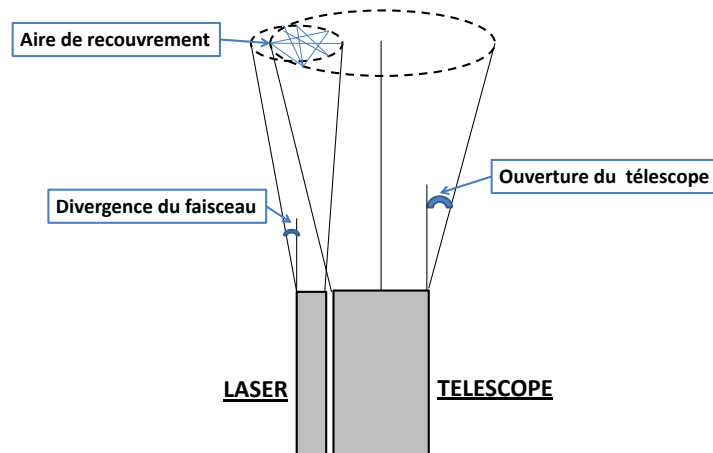


FIGURE 2.2: Schéma de la géométrie d'émission et de réception du lidar UV DIAL avec les angles de divergence du télescope et du faisceau laser, l'angle d'alignement entre les axes du télescope et du faisceau laser et l'aire de recouvrement entre les deux cônes d'émission et de réception.

les valeurs de  $\frac{df_{geo}}{dz}$  sont élevées. Le compromis est d'avoir une variation du facteur géométrique faible en fonction de l'altitude et jusqu'aux plus basses couches possibles. Pour éviter la forte sensibilité au désalignement, en 1993, la longueur d'onde de référence a été choisie à 316 nm puisqu'un faisceau unique est émis pour les deux longueurs d'onde.

Par ailleurs, l'utilisation de faisceaux avec des divergences différentes pose un problème car ceci change la sensibilité du facteur géométrique même pour un alignement identique entre les deux longueurs d'onde. En effet, pour un même désalignement (0.1 mrd par exemple) la courbe est plus abrupte lorsque la divergence est plus faible, c'est à dire que le facteur géométrique va varier plus rapidement avec l'altitude.

L'instrument est constitué de trois parties : le système optique d'émission, le système optique de réception et le système d'acquisition du signal (Figure 2.4).

Le système optique d'émission (Figure 2.5a) du couple de longueurs d'onde 289-299 nm ou 289-316 nm fonctionne comme suit. Une longueur d'onde à 1064 nm (IR) est d'abord émise par une source laser Nd :Yag doublée en série par deux cristaux de phosphate de diacide de potassium (KDP) en 532 puis 266 nm. La 4<sup>e</sup> harmonique du Nd :Yag (266 nm) pompe deux cellules Raman contenant du Deutérium ou de l'Hydrogène, ce qui génère les ondes à 289 nm et 299 nm (première raie de Stokes). A partir de 1993, le système évolue et le laser ne pompe qu'une seule cellule de Deutérium pour générer en un même faisceau les ondes à 289 et 316 nm (deuxième raie de Stokes). Les deux longueurs d'onde

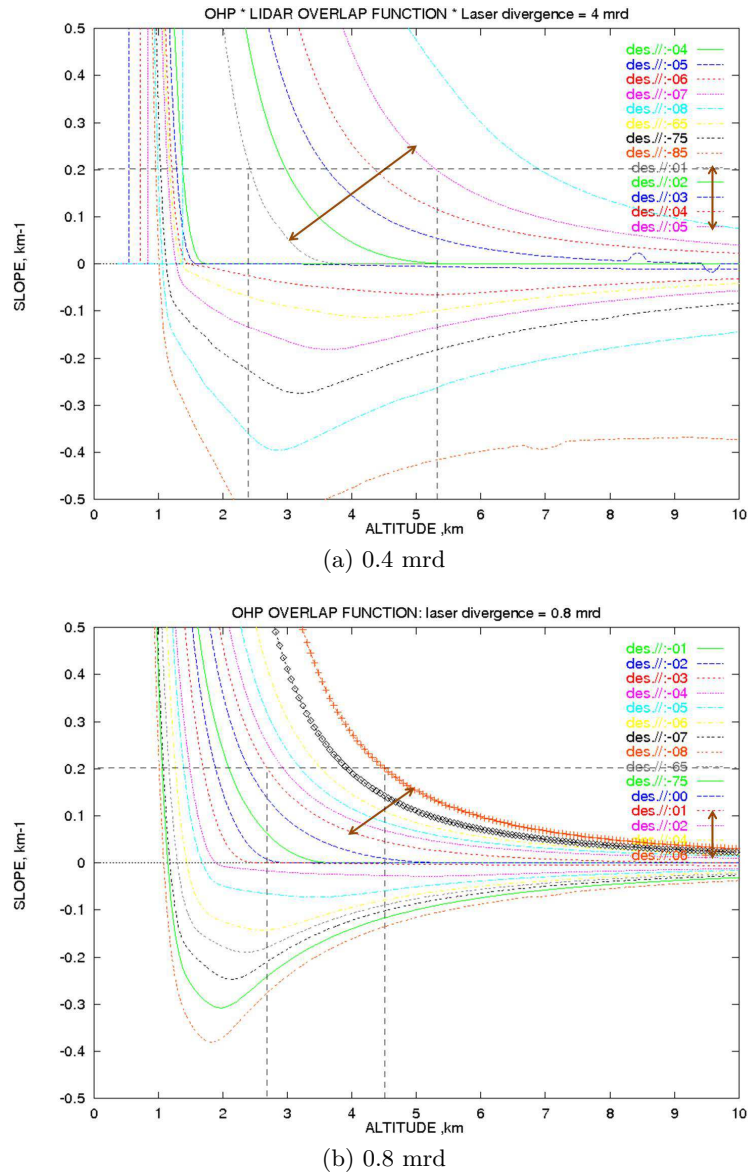


FIGURE 2.3: Facteur géométrique de recouvrement en fonction de l'altitude et des désalignements pour un angle de divergence (a) de 0.4 mrd et (b) de 0.8 mrd.



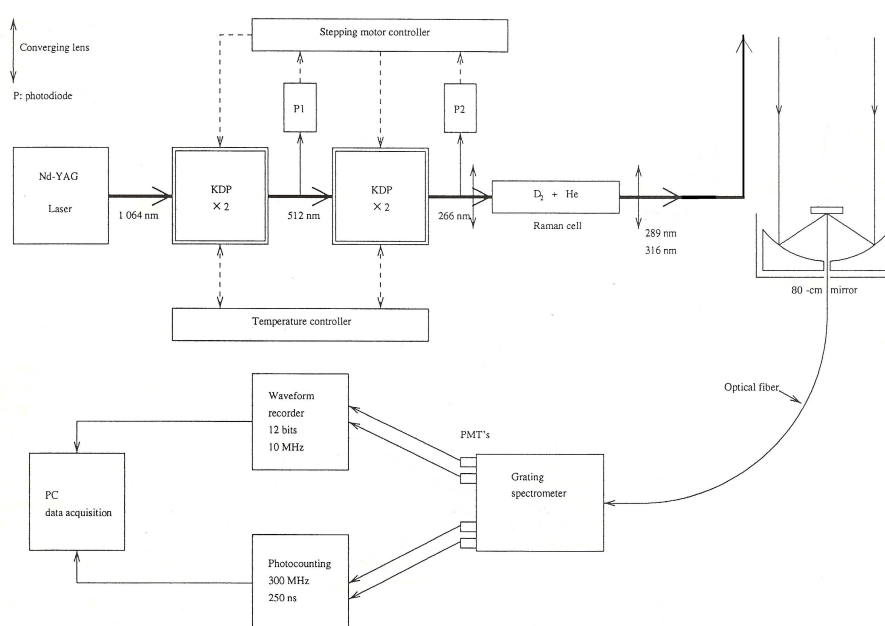


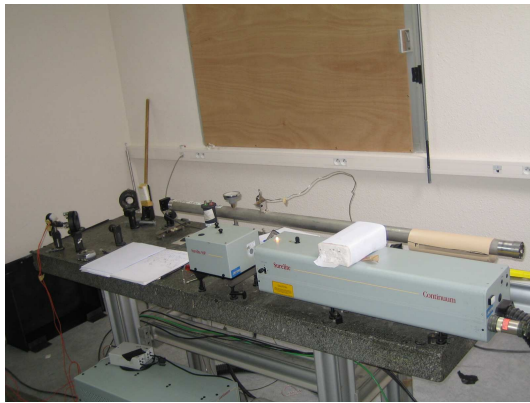
FIGURE 2.4: Schéma du lidar UV DIAL.

sont émises simultanément.

Le système optique de réception (uniquement adapté à des mesures nocturnes) (Figure 2.5b) est un télescope de type Cassegrain de 80 cm de diamètre pointant au zénith. Le champ de vue du télescope est réglé pour être compatible avec la divergence du faisceau laser utilisé de façon à minimiser le facteur de recouvrement pour être capable de détecter le signal du faisceau rétrodiffusé dans les plus basses couches possibles. La sélection des longueurs d'onde utilise un spectromètre à réseau pour recevoir deux longueurs d'onde simultanément, soit le couple 289-299 nm soit le couple 289-316 nm.

Le système d'acquisition du signal (Figure 2.5c) permet la détection et l'acquisition du signal reçu par le télescope. La détection se fait grâce à un tube photomultiplicateur (PMT) adapté à la longueur d'onde utilisée.

Deux modes d'acquisition sont utilisés pour pouvoir traiter le signal qui évolue d'un facteur  $10^4$  entre 1 km et 10 km d'altitude. Le mode analogique est constitué d'un analyseur de transitoire qui échantillonne et numérise le signal lidar issu des basses altitudes ( $< 7$  km). La fréquence d'échantillonnage est de 10 MHz ce qui correspond à une résolution spatiale de 15 m. La numérisation (conversion analogique/digitale) s'effectue avec une précision de 12 bits pour 2048 canaux échantillonnés. En dessous de 3 km, le photomultiplicateur et son amplificateur sont saturés. Le mode de comptage de photons (impulsions) est utilisé en parallèle du mode analogique pour couvrir la zone 7-15 km. Ce système comporte



(a)



(b)



(c)

FIGURE 2.5: Système (a) d'émission avec la source laser (devant) et la cuve Raman (derrière), (b) de réception avec le télescope et (c) d'acquisition composé de deux voies (analogique et de comptage).

1024 canaux de détection et de stockage. La résolution temporelle maximale est de  $1\mu\text{s}$  ou 250 ns, ce qui correspond à une résolution spatiale de 150 m ou 375 m. La résolution temporelle est passée de  $1\mu\text{s}$  à 250 ns en 1999. La vitesse de comptage est de 50 photons/ $\mu\text{s}$  au-delà de laquelle il y a saturation.

Le lidar donne ainsi des profils d’ozone entre 3 et 14 km avec une résolution verticale qui varie avec l’altitude en accord avec la variation du signal avec l’altitude, de 200 m à 3 km jusqu’à 1 km à 12 km. Elle est obtenue à partir de la résolution verticale de départ, qui dépend du système d’acquisition du signal, en appliquant deux filtres passe bas et dérivateur combinés (Equation 2.4). Papayannis (1989) a conduit une étude pour choisir les filtres les mieux adaptés. Il s’agit du filtre polynomial. La bande passante du filtre numérique évolue avec l’altitude pour s’adapter à la puissance du signal lidar qui décroît avec l’altitude dans le but de garder une erreur statistique (SNR) satisfaisante (Equation 2.5). C’est ce qui explique la différence de résolution entre les basses couches et la haute troposphère. L’altitude la plus basse de l’intervalle de mesure correspond à la fin de l’effet de la fonction de recouvrement entre le faisceau laser et le champ de vue du télescope. La limite haute correspond à une détection du signal lidar significative au-dessus du niveau de bruit. La précision et les caractéristiques de la mesure sont données dans la Table 2.1.

$$\langle y_n \rangle = \sum_{-N}^N d_k x_{n-k} \quad (2.4)$$

où

$d_k$  sont les coefficients de pondération du filtre utilisés sur le signal lidar  $x_{n-k}$ .

$$\epsilon_{\langle y_n \rangle}(z) = \sum_{-N}^N d_k^2 \epsilon_1(z) \quad (2.5)$$

où  $\epsilon_1(z)$  et  $\epsilon_{\langle y_n \rangle}(z)$  sont les erreurs statistiques avant et après filtrage respectivement.

Plusieurs campagnes d’inter-comparaison organisées à l’OHP ont montré des différences de moins de 15% entre les profils individuels du lidar et des ECC dans la troposphère (concentrations types d’ozone entre 50 et 70 ppb) (Beekmann et al., 1994b, 1995). La différence moyenne entre lidar et ECC est souvent négative (−8%). En utilisant les analyses d’erreurs et les résultats des campagnes d’inter-comparaison, la précision des mesures lidar est évaluée à mieux que 9%. L’incertitude est de l’ordre de  $5 \pm 5$  ppb, en considérant l’erreur systématique connue du lidar UV DIAL (Ancellet and Ravetta, 2003).

TABLE 2.1: Caractéristiques du lidar.

Puissance du laser	10 mJ et 20 Hz
Divergence du laser	0.6-0.8 mrd
Diamètre du télescope	0.8 m
Temps d'intégration typique	1 heure
Intervalle d'altitude	3 à 14 km
Résolution verticale	de 200 m à 3 km jusqu'à 1 km à 12 km
Précision de la mesure	5% - 10%
Incertitude estimée	2 % à 3 km et 12-15 % à 15 km / $5 \pm 5$ ppb
Résolution temporelle	1 min 40 s

La concentration d'ozone mesurée directement par le lidar est une densité moléculaire (molécules/cm<sup>3</sup>) que l'on peut convertir en rapport de mélange (ppbv) pour faire des comparaisons avec d'autres instruments ou des sorties de modèles. Pour cela, on a besoin de connaître la densité moléculaire atmosphérique. Elle est calculée à partir des radiosondages de nuit de la station WMO de Nîmes (43°51 N, 04°24 E) située à 100 km à l'ouest de l'OHP. Dans la mesure où les zones de mesures perturbées par les nuages ne sont pas prises en compte et que nos mesures sont au-dessus de la couche limite, l'erreur systématique due à l'interférence par les aérosols ou le dioxyde de soufre ( $SO_2$ ) est négligeable. L'erreur systématique due à la diffusion Rayleigh est facilement corrigée avec un modèle d'atmosphère standard et celle due à l'erreur de géométrie l'est également avec une modélisation du facteur de recouvrement. L'erreur relative due au calcul du rapport de mélange est estimée à moins de 1% admettant une différence de 1-2 K entre les profils de température de Nîmes et de l'OHP. L'erreur sur la mesure d'ozone n'est alors que l'erreur statistique relative au SNR du lidar. Cette erreur augmente avec l'altitude. Dans notre étude, nous ne considérerons pas les données au-dessus de la tropopause et donc l'erreur statistique ne dépassera pas 10% (Table 2.1).

### 2.2.2 Les ECC

Depuis 1991, sont lancés une fois par semaine, à l'OHP, des ballons sondes composés d'une sonde ozone couplée avec une sonde météorologique dite radiosonde. La nacelle comporte également une batterie humide (Figure 2.6). La sonde météorologique mesure la pression, la température et l'humidité relative grâce à des capteurs spécifiques (Figure 2.7). Elle possède une antenne qui permet de délivrer en temps réel les résultats de mesure



FIGURE 2.6: Nacelle composée de la sonde ozone (boite en polystyrène blanc) et de la sonde météorologique (boite bleue).

météorologique et d'ozone pendant le vol par onde radio (Figure 2.7). Les radiosondes météorologiques à l'OHP proviennent du fabricant VAISALA de janvier 1991 à juin 2007 (type A-Humicap RS80 jusqu'à janvier 1997 et H-Humicap ensuite) et de MODEM (type M2K2C) depuis. A la différence des sondes VAISALA qui mesuraient la pression, les sondes MODEM mesure l'altitude en km par GPS et la pression est recalculée.

Les sondes utilisées pour la mesure *in situ* de l'ozone sont les ECC (Electrochemical Concentration Cell). Elle est schématisée sur la Figure 2.8. Ces sondes sont basées sur le principe de l'électrolyse avec deux cellules en Teflon qui contiennent chacune une électrode de platine brillant. Le réservoir de la cathode contient 1000 ml de solution avec notamment 1 % de Iodure de Potassium (KI) et 2.5 % de Bromure de Potassium en solution (guide de la NOAA) (Komhyr et al., 1995). Le réservoir de l'anode contient pour moitié de la solution de la cathode et pour moitié de l'eau distillée dans laquelle on a plongé un cristal de Iodure de Potassium (KI) saturant l'électrolyte. Les deux réservoirs sont reliés par un pont ionique permettant le passage des ions sans modifier les concentrations des deux cellules.

A la différence des sondes Brewer-Mast (BM) composées de deux électrodes de nature différente pour créer le courant d'oxydo-réduction, la force électromotrice est créée, pour les ECC, par la différence de concentration des électrolytes entourant la cathode et l'anode. L'air ambiant est pompé et dirigé par un tube (bulleur) vers la cathode. La chaleur dégagée par la batterie humide, qui assure l'alimentation électrique de l'ensemble, permet au dispositif de ne pas geler pendant la montée lorsque la température décroît fortement. En présence d'oxydant tel que l'ozone, l'Iode ( $I_2$ ) augmente (Equation 2.6). Les molécules de

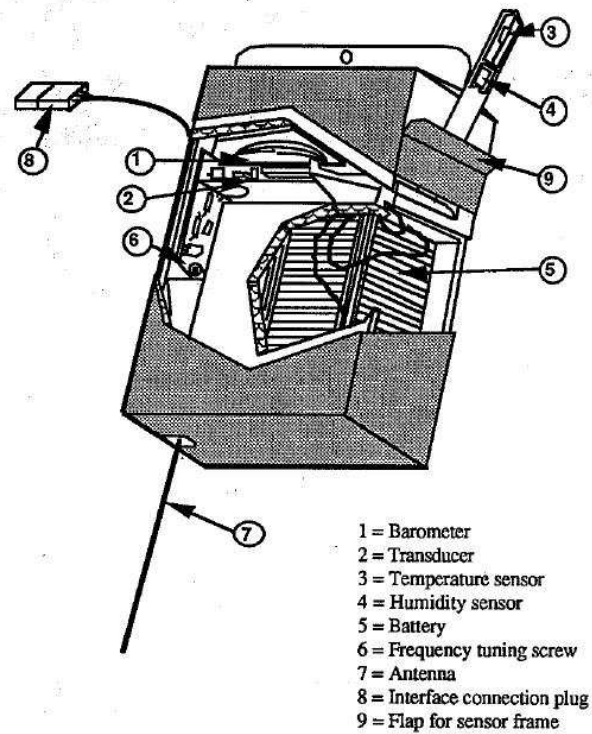


FIGURE 2.7: Radiosonde qui comporte les capteurs d'humidité, de température et de pression, et l'antenne de transmission.

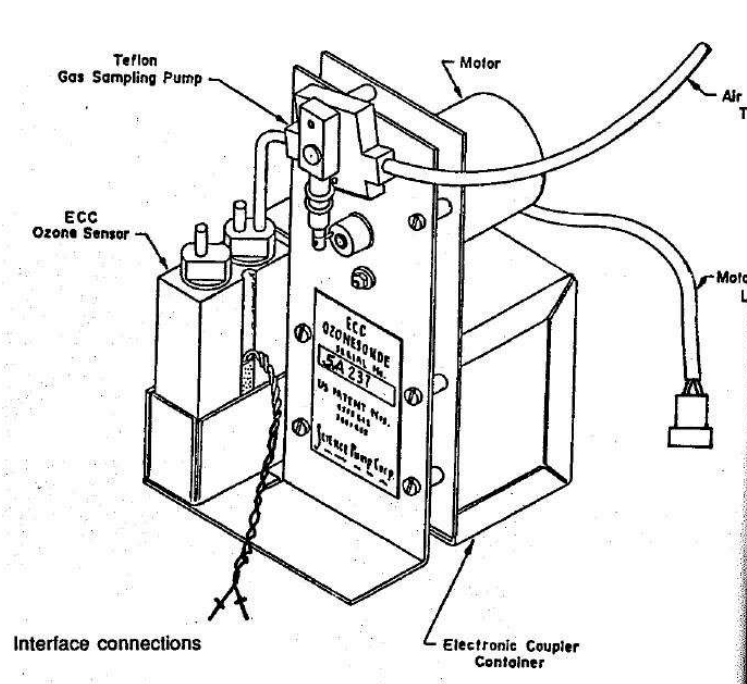
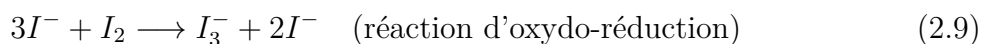
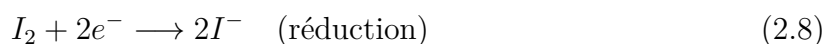
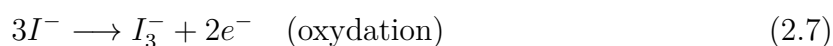
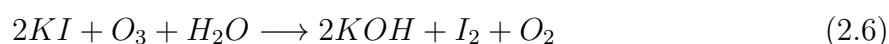


FIGURE 2.8: Sonde électrochimique ECC. L'air, qui est aspiré par une pompe alimentée par un moteur, est introduit dans la sonde à l'aide d'un tube à air.



$I_2$  acceptent les électrons de la cathode pendant que l'Iodure cède des électrons à l'anode (Equations 2.7 à 2.9). Un courant électrique est alors créé et la force électromotrice devient positive. La concentration d'ozone est calculée à partir du courant mesuré. La réaction chimique dépend de la dimension des électrodes, du pompage de l'air (bulles d'air formées dans la solution), du volume total des solutions dans les réservoirs (évaporation pendant la montée) et de la température dans les réservoirs. Ceci peut induire des erreurs et une variabilité dans les résultats de mesure. L'erreur sur la mesure pour cette préparation a été évaluée à  $-5\%$ .



Chaque molécule d'ozone conduit à un courant de deux électrons. On obtient donc un courant à partir duquel on peut remonter à la concentration d'ozone (cf. section 2.4).

Les équations reliant les concentrations d'ozone dans l'électrolyse et la pression partielle de l'ozone dans l'atmosphère au courant de l'électrolyse s'écrivent :

$$C = \frac{I * t}{F * 2 * 100ml} \quad (2.10)$$

où

$C$  = concentration d'ozone dans l'électrolyte,

$F = 9.6487^4 C.mol^{-1}$  (Constante de Faraday),

$I$  = courant mesuré,

$t$  = temps de pompage pour 100 ml d'air par seconde.

$$P = C * R * T_b \quad (2.11)$$

où

$R = 8.31431 JK^{-1}mol^{-1}$  est la constante des gaz parfait,

$T_b$  est la température dans la boîte en Kelvin.

D'autres oxydants comme le dioxygène ( $O_2$ ) peuvent intervenir dans l'électrolyse et

induire un biais de la mesure. Pour corriger cette erreur, un courant de fond  $I_0$  est mesuré au sol avant le lâché à l'aide d'un filtre de destruction d'ozone. Le fabricant des ECC était Science Pump Corporation (SPC) de janvier 1991 à mars 1997 et ENSCI (type Z) depuis.

En mars 1996, le volume dans lequel baigne la cathode a été augmenté de  $2.5 \text{ cm}^3$  à  $3 \text{ cm}^3$  et la correction de l'efficacité de pompage avec la diminution de la pression a été changée en suivant les recommandations du constructeur (cf. section 2.4). Un meilleur temps de réponse de la sonde avec un volume de  $2.5 \text{ cm}^{-3}$  est attendu mais la précision de la mesure dans la stratosphère est moins bonne lorsque la solution s'évapore significativement. Ces modifications n'entraînent pas de changements significatifs sur les incertitudes en ozone dans la troposphère.

Avant de lancer la nacelle, la phase de préparation inclue des étapes essentielles à la qualité du sondage :

- la détermination du temps de pompage pour 100 ml d'air avec une burette équipée d'une bulle de savon,
- la mesure du courant zéro ( $I_0$ ) en l'absence d'ozone,
- la vérification de la linéarité de la réponse de la sonde en appliquant deux niveaux d'ozone à 80 ppb et 160 ppb,
- la mesure de la colonne totale d'ozone par un SAOZ à proximité du site de lâcher.

Bien que la valeur de la solution  $KI$  soit la même sur la durée complète des enregistrements, le passage des ECC SPC et ENSCI peut introduire une surestimation des ECC ENSCI de 5-10 % par rapport aux SPC dans la troposphère, d'après Smit et al. (2007).

En 2004, lors du changement du système d'acquisition, la résolution des profils augmente de 100 m à 50 m et en 2007, au passage des sondes Modem, à 5 m, avec une donnée par seconde au cours du vol.

## 2.3 Méthodologie du traitement lidar

La chaîne de traitement du signal lidar pour remonter à la concentration d'ozone comporte huit étapes essentielles (Figure 2.9).

La première consiste à moyenner les signaux sur un grand nombre de tirs laser de l'ordre de 50000 pour diminuer l'erreur statistique en augmentant le rapport signal sur bruit (SNR). On utilise un enregistrement d'1 h en moyenne qui comporte une vingtaine de fichiers et en général les enregistrements ont lieu juste après le coucher du soleil pour ré-



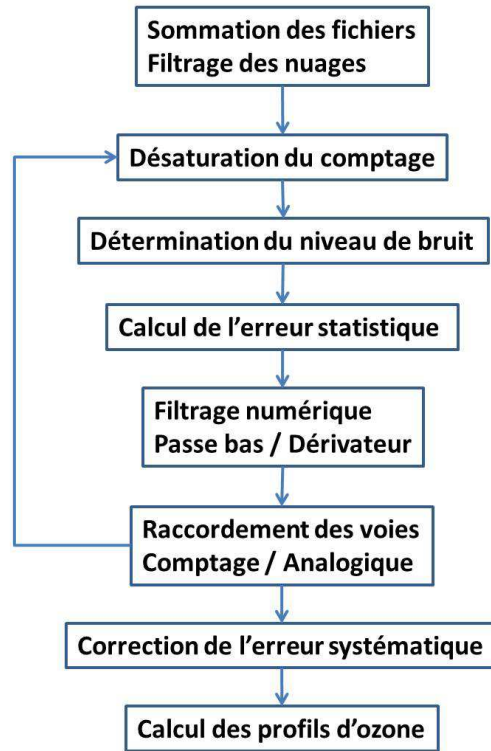


FIGURE 2.9: Diagramme fonctionnel de la chaîne de traitement lidar

duire davantage l'erreur statistique due au fond de ciel. Les fichiers sont triés en fonction de la présence de nuages (Figure 2.10). En effet, le signal déformé et trop faible au niveau et au-dessus des nuages est inexploitable. Il s'en suit la sommation des fichiers sélectionnés pour la deuxième partie.

Comme nous l'avons vu dans la section 2.2.1, le système d'acquisition du signal lidar comporte deux modes : l'analogique et le comptage. La deuxième étape du traitement consiste à la désaturation du mode comptage. Elle s'effectue autour de 5-7 km d'altitude. Il s'agit d'ajuster un facteur de désaturation  $x$  (Equation 2.12) qui permet de rapprocher au mieux le modèle de comptage de photons de la réalité.

$$\langle n_c \rangle = 1 + ((1 - x) \langle n_r \rangle - 1) \exp(-x \langle n_r \rangle) \quad (2.12)$$

où

$\langle n_c \rangle$  est le nombre de photons calculés,

$\langle n_r \rangle$  est le nombre de photons réellement mesurés,

$x$  est le paramètre ajustable.

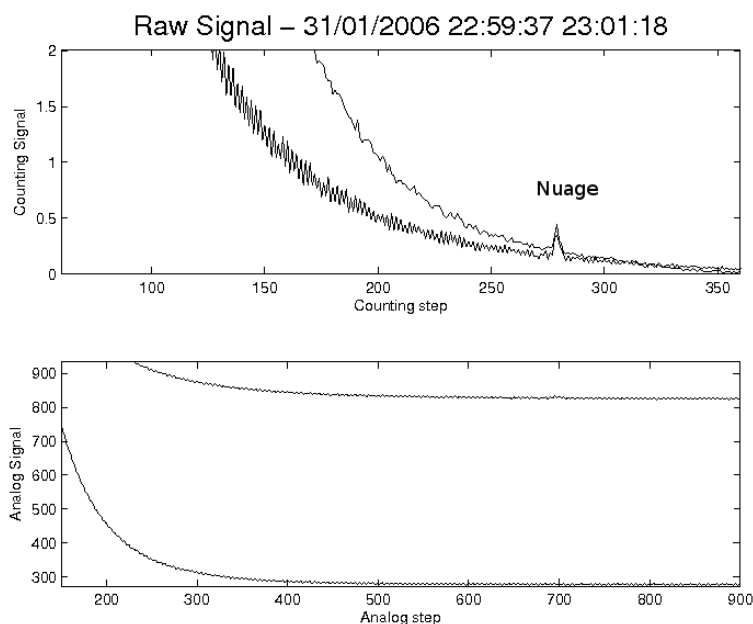


FIGURE 2.10: Signal lidar (comptage en haut, analogique en bas) en présence d'un nuage (déformation du signal).

La troisième étape est la détermination du niveau zéro du signal en tenant compte des différences importantes des bruits de mesures pour les voies analogique et de comptage, du fait des différences d'amplifications électroniques utilisées.

Puis, la quatrième étape est le calcul de l'erreur statistique (SNR) sur les deux signaux en utilisant une statistique de Poisson pour la détection des photo-électrons. Les queues des courbes de fond de ciel (haute altitude) sont utilisées pour déterminer ce niveau zéro considérant, qu'à ces niveaux, le nombre de molécules et de particules pouvant interférer avec les signaux est négligeable.

Ensuite, deux filtres combinés sont appliqués au signal. Le premier est le filtre numérique passe bas qui a pour but de réduire davantage l'erreur statistique (SNR) liée à la décroissance de la puissance du signal lidar avec l'altitude et qui définit la résolution verticale du profil (cf. section 2.2.1). Le second est le filtre numérique dérivateur qui permet de calculer les pentes des signaux qui sont directement liées à l'absorption par les concentrations d'ozone (cf. section 2.2.1).

Après application des filtres, la prochaine étape est de chercher à raccorder les deux voies d'acquisition analogique et de comptage pour obtenir un profil continu entre 3 et 14 km (Figure 2.11). Si le raccordement n'est pas automatique, on peut réitérer la chaîne de traitement à partir de la désaturation de la voie de comptage.

Une fois le niveau de raccordement trouvé, on cherche à corriger l'erreur systématique.

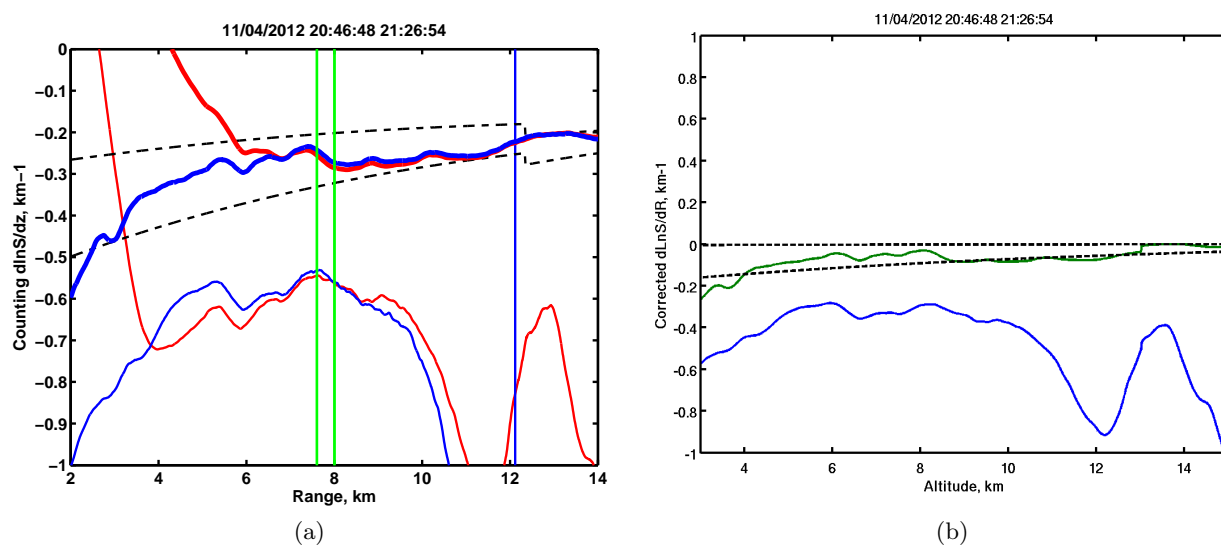


FIGURE 2.11: Pentas du signal lidar en fonction de l'altitude pour les deux longueurs d'onde et les deux modes d'acquisition (analogique en bleu, de comptage en rouge) avec (a) le choix de la zone de raccordement délimitée par les deux droites vertes et (b) le résultat après raccordement pour les deux longueurs d'onde, l'une absorbée (en bleu) et l'autre peu absorbée (en vert) par l'ozone. Les courbes en tiretées représentent l'absorption par les molécules et un niveau constant d'ozone à 30 ppb.

Pour cela, on utilise le facteur de recouvrement lié à la géométrie du système (cf. section 2.2.1) car les concentrations d'ozone dans les basses couches sont influencées par le recouvrement du télescope, puis on utilise la correction Rayleigh et la variation du coefficient d'absorption de l'ozone en fonction de la température. C'est la sixième étape.

Enfin, les profils d'ozone sont générés et enregistrés dans des fichiers de niveau 2 et le calcul du rapport de mélange d'ozone en ppbv à partir des concentrations en molécules/cm<sup>3</sup> est effectué en utilisant les profils de Nîmes pour le calcul de la densité atmosphérique.

La Figure 2.12 montre un exemple de profil d'ozone du 11 avril 2012 après traitement.

Une mise à jour majeure dans l'algorithme a eu lieu en 1996 avec la correction des pentes des signaux avant le raccordement des deux voies. La comparaison avec le nouveau logiciel, pour toute l'année 1996, n'a pas montré de différences significatives.

## 2.4 Analyse des sondes ECC

L'analyse des sondes ECC consiste à calculer la concentration d'ozone en fonction du courant de l'électrolyse en prenant en compte les corrections liées aux performances du dispositif qui varient au cours du vol. Elle est constituée de sept étapes (Figure 2.13).

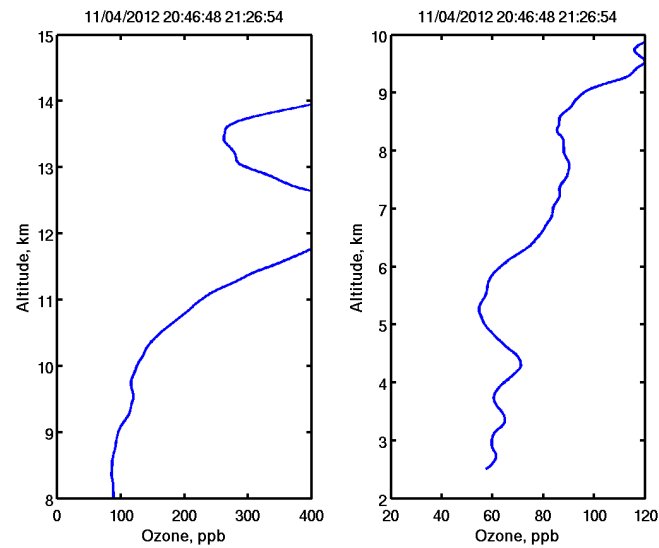


FIGURE 2.12: Profil d'ozone du 11 avril 2012.

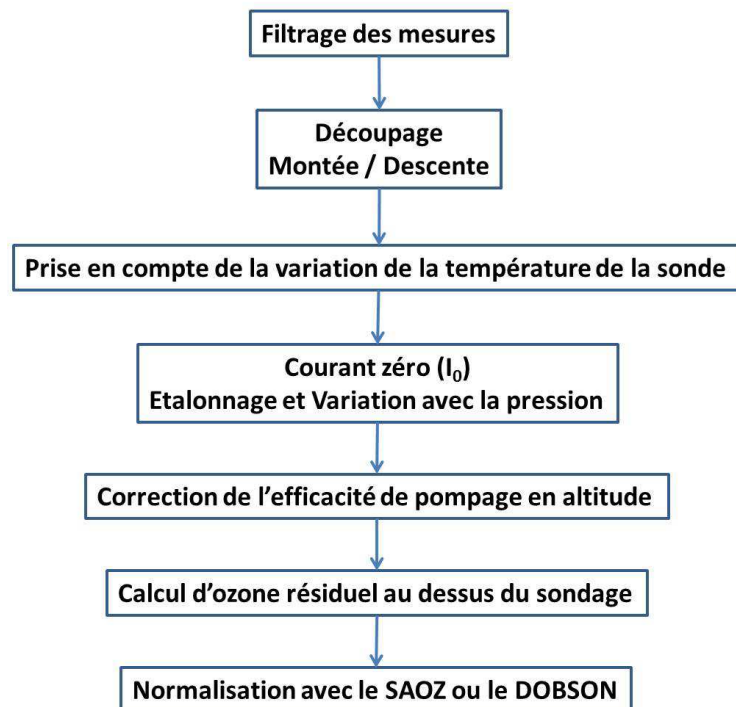


FIGURE 2.13: Diagramme fonctionnel de la chaîne de traitement ECC.

Dans un premier temps, on applique un filtre médian sur les mesures pour éliminer les problèmes de télémétrie.

Ensuite, on découpe les phases de montée et de descente du ballon ne prenant en compte que la phase montante car les données de la phase descendante ne sont pas exploitables. La température de la sonde nécessaire pour le calcul de la pression partielle d’ozone varie au cours du vol et on doit le prendre en compte. Avant 2007, la température de la sonde était mesurée sur le bulleur puis la sonde a été insérée dans le corps de la pompe. Ceci induit une différence de température de 0.5 K.

Comme nous l’avons vu dans la section 2.2.2, un courant zéro ( $I_0$ ) doit être calculé pour corriger les erreurs dues à l’interférence d’autres oxydants tel que le dioxygène ( $O_2$ ). L’équation 2.13 permet de remonter à la correction de cette erreur  $I_{BG}$  à toutes les altitudes.

$$I_{BG} = I_0 \frac{A_0 + A_1 * P + A_2 * P^2}{A_0 + A_1 * P_0 + A_2 * P_0^2} \quad (2.13)$$

où

$P$  est la pression de l’air ambiant en hPa,

$A_0 = 0.00122504$ ,

$A_1 = 0.0001241115$ ,

$A_2 = -2.687066E - 8$ .

D’autre part, la variation de l’efficacité de la pompe en fonction de la pression du milieu et donc de l’évaporation de la solution cathodique doit être prise en compte. Un tableau reliant les facteurs de correction en fonction de la pression est donné par le constructeur. Il faut ensuite interpoler les valeurs théoriques de ce tableau vers les valeurs des facteurs ( $C_{eff}$ ) en fonction des pressions mesurées réellement.

L’équation de la pression partielle de l’ozone se réécrit alors comme :

$$P_3 = 4.307 * 10^{-4} (I - I_{BG}) * T_b * t * C_{eff} \quad (2.14)$$

où

$P_3$  est la pression partielle d’ozone en mPa,

$I$  est le courant mesuré correspondant à la présence d’ozone en  $\mu A$ ,

$I_{BG}$  est le courant causé par les oxydants autres que l’ozone comme le dioxygène  $O_2$  en  $\mu A$ ,

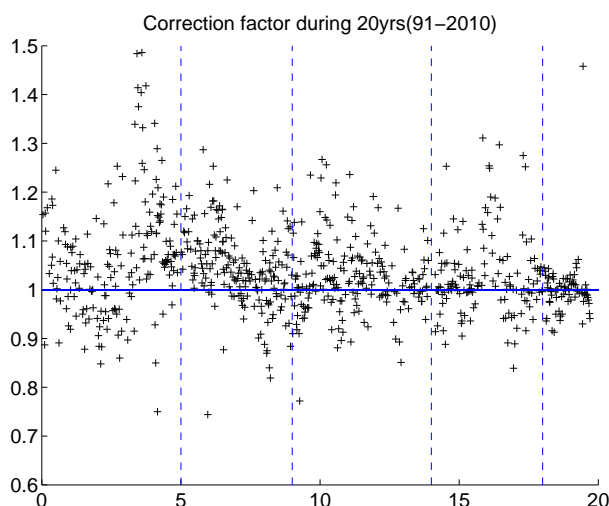


FIGURE 2.14: Evolution dans le temps du facteur correctif calculé en normalisant la colonne totale mesurée par les ECC par la colonne totale mesurée par le Dobson jusqu'en 2002 et le SAOZ ensuite. La droite bleue correspond à la valeur 1. Les droites bleues pointillées déterminent les limites de quatre périodes utilisées pour l'analyse de la variabilité de l'ozone dans le Chapitre 3 (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008).

$T_b$  est la température dans la boîte en Kelvin,

$t$  est le temps de pompage de 100 ml d'air en seconde,

$C_{eff}$  est la correction due au changement de pression au cours du vol qui joue un rôle sur l'efficacité de pompage.

Ensuite, on calcule l'ozone résiduel qui correspond à une climatologie des profils au-dessus de 25 km normalisée à la dernière concentration valide avant l'éclatement du ballon. Aucune valeur au-dessus de 7 hPa n'est prise en compte. La colonne totale d'ozone peut alors être calculée pour le sondage ECC.

Elle est ensuite normalisée par la colonne d'ozone mesurée par un DOBSON (jusqu'en 2002) ou un SAOZ (ensuite). Le rapport est appelé facteur correctif ( $fc$ ). Il rend compte de la qualité de la mesure de la sonde ECC. Les données qui correspondent à des facteurs correctifs inférieurs à 0.8 ou excédant 1.3 ne sont pas prises en compte. Ce facteur qui peut être appliqué sur les profils d'ozone ne l'est pas dans la troposphère car il est surtout sensible aux mesures stratosphériques. Néanmoins, sa tendance sur vingt ans montre une diminution de l'ordre de 5 %, ce qui peut être lié au passage vers les sondes ENSCI en mars 1997 (Figure 2.14) et rend principalement compte de la variation des conditions de mesures dans la stratosphère.

Lors de ce changement, la concentration de l'électrolyte est restée la même. L'étude de Smit et al. (2007) qui porte sur trois campagnes JOSIE (1996, 1998 et 2000) d'inter-

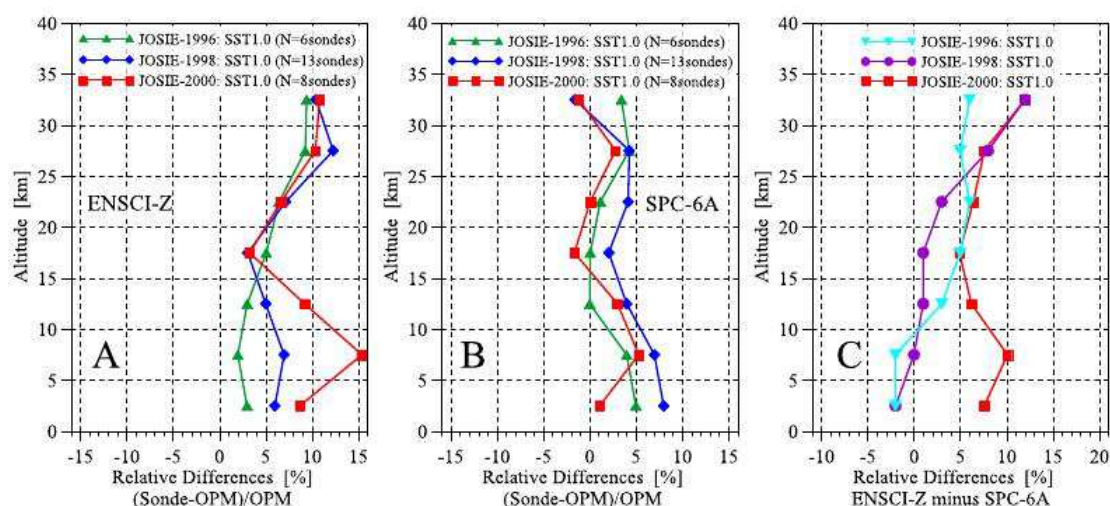


FIGURE 2.15: JOSIE : Différences entre les sondes (A) ENSCI-Z et (B) SPC-6A par rapport à l'analyseur UV (OPM), et (C) la différence relative entre les deux types de sondes (Smit et al., 2007) pour différentes campagnes (1996, 1998 et 2000). Les sondes ECC ont toutes été préparées avec 1% de Iodure de Potassium (KI) dans la solution de la cathode.

comparaison des sondes ECC ENSCI et SPC entre elles, en conditions contrôlées au laboratoire, montre des biais variant entre  $-5$  et  $10\%$  dans la troposphère selon les campagnes, même lorsque la préparation de la solution cathodique est inchangée comme ce fut le cas à l'OHP (Figure 2.4). Pour la campagne la plus récente (2000), il est montré que  $0.5\%$  de Iodure de Potassium (*KI*) dans la solution de la cathode pour les sondes ENSCI et  $1\%$  pour les sondes SPC correspondent à des mesures d'ozone plus proches de celles de l'analyseur UV (Figure 2.4) et les biais entre les deux sondes se trouvent notablement diminués dans la troposphère ( $0-1\%$ ) (Figure 2.4). Dans notre cas, la solution comporte  $1\%$  de KI pour les deux types de sondes et le biais entre les deux sondes varie entre  $5$  et  $10\%$  dans la troposphère.

Comme nous l'avons vu dans la section 2.2.2, la sonde d'humidité a changé en 1997 (A-Humicap RS80, H-Humicap) et le constructeur des radiosondes a changé en 2007 (VAISALA, MODEM). L'humidité est donc mesurée avec des capteurs différents et cela peut causer une discontinuité dans la mesure surtout dans la haute troposphère où les biais sont les plus importants. Ils varient entre  $5\%$  dans la haute troposphère ( $8$  km) à  $3\%$  dans les couches plus basses. Cela induit une erreur dans l'étude de tendances d'humidité. L'humidité mesurée par les sondes à l'OHP est donc utilisable pour classer des masses d'air et les sources de variabilité inter-annuelle mais elle est limitée pour étudier des tendances. L'incertitude sur la mesure est de l'ordre de  $3\%$  selon chaque constructeur. D'autre part, à partir de 2007, la pression n'est plus mesurée directement mais recalculée



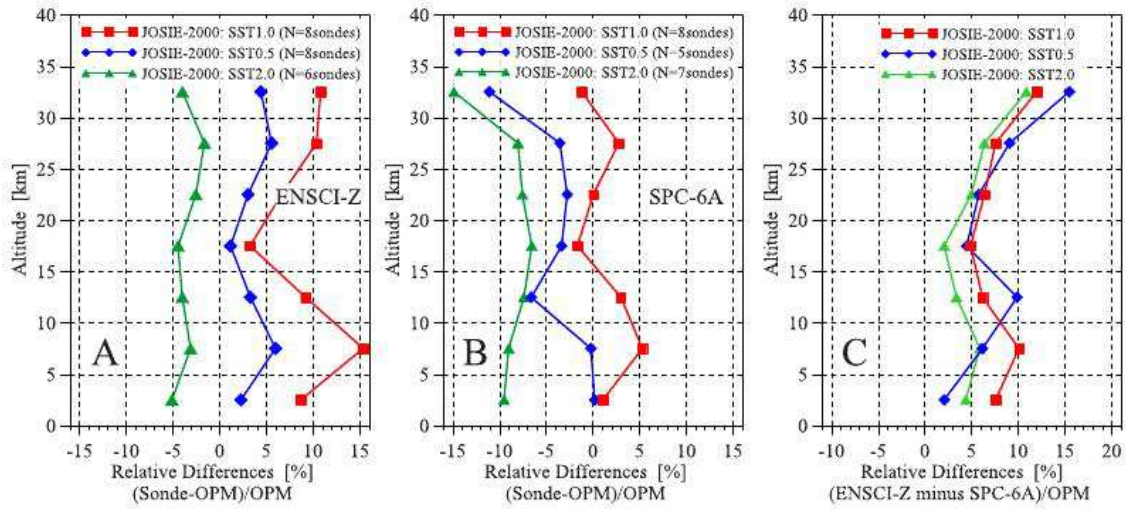


FIGURE 2.16: JOSIE : Différences entre les sondes (A) ENSCI-Z et (B) SPC-6A par rapport à l'analyseur UV (OPM), et (C) la différence relative entre les deux types de sondes (Smit et al., 2007) pour la campagne de 2000. Les sondes ECC ont été préparées soit avec 1%, 0.5% ou 0.2% de Iodure de Potassium (KI) dans la solution de la cathode.

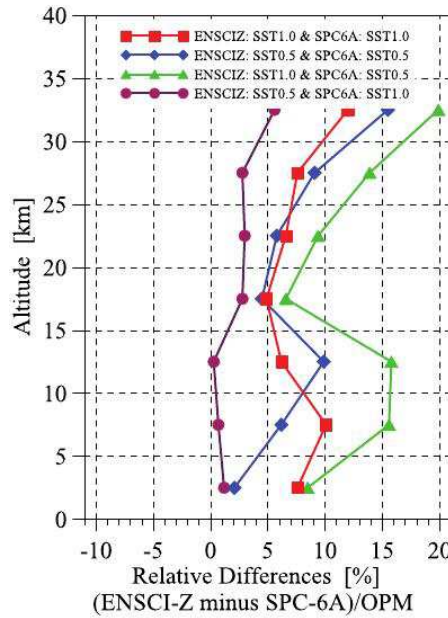


FIGURE 2.17: JOSIE : Différences entre les sondes (A) ENSCI-Z et (B) SPC-6A par rapport à l'analyseur UV (OPM), et (C) la différence relative entre les deux types de sondes (Smit et al., 2007) pour la campagne de 2000. Différentes combinaisons entre les sondes ECC sont testées avec 1% et 0.5% de Iodure de Potassium (KI) dans la solution de la cathode.



à partir de mesures GPS, ce qui peut causer des différences d'altitudes mais de moins de 100 m. Ce constat pose un problème si l'on veut calculer la tendance de la hauteur de la tropopause thermique sur les vingt ans de données mais ceci n'impacte pas des moyennes sur des couches d'1 km.

## 2.5 Mesures complémentaires de surface : l'analyseur UV

Un analyseur d'ozone utilisant la photométrie UV a été installé à l'OHP en décembre 1997 (Thermoélectron 49 C). Cette technique consiste à absorber en continu l'air ambiant et à le faire traverser une cellule de mesure dans laquelle il est soumis à un rayonnement monochromatique dans l'UV émis par une lampe à mercure ( $\lambda = 253.7$  nm). Le rayonnement UV absorbé dans la cellule est mesuré par un détecteur et converti en un signal électrique corrélé avec la concentration en ozone de l'air échantillonné. L'absorption de la lumière par l'ozone suit la loi Beer-Lambert et la concentration en ozone est obtenue par l'équation suivante :

$$C_{O_3} = \frac{1}{\alpha L} \ln \frac{I_0}{I} \quad (2.15)$$

où

$\alpha$  est la section efficace d'absorption de l'ozone,  $L$  est la longueur du trajet optique,  $I$  et  $I_0$  sont les intensités de la radiation UV mesuré en présence d'ozone et en absence d'ozone (référence) respectivement.

La ligne d'échantillonnage est installée à 8 m au-dessus du sol sur le toit du bâtiment du lidar lui-même isolé et situé près du haut d'une colline entourée de chênes verts. La ligne est équipée d'un filtre en téflon pour éviter la contamination par les particules d'aérosols. La résolution temporelle de la mesure est de 15 min. Cet instrument est contrôlé chaque année. La limite de détection et la précision de la mesure sont de l'ordre de 1 ppb. L'appareil ayant été défectueux et réparé, des données manquent entre février 2002 et août 2003, et entre janvier et mai 2005. Pour notre étude, les mesures de cet instrument sont utilisées en comparaison avec les données des ECC près du sol. Nous prenons en compte les mesures de jour autour de l'heure de lâché des ballons mais aussi l'ensemble des observations pour l'analyse des tendances sur dix ans. Les données sont moyennées sur 24 h mais le rôle des tendances des maxima journaliers ainsi que des minima nocturnes sera pris en compte. La Figure 2.18 illustre la variation diurne à partir des données de l'analyseur pour dix jours de mesure avec une mesure par quart d'heure.

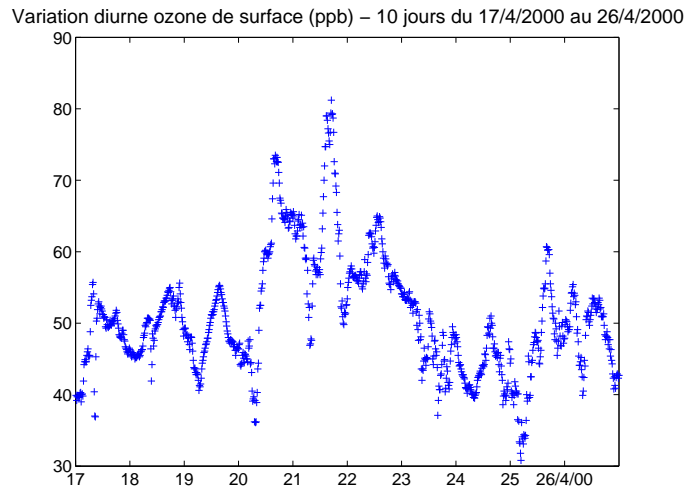


FIGURE 2.18: Variation diurne de l’ozone sur dix jours de mesure de l’analyseur au sol avec une mesure tous les quarts d’heure.

## 2.6 Conclusion

A l’OHP, nous disposons de deux techniques différentes pour mesurer des profils d’ozone dans la troposphère. Le lidar a été développé au sein du laboratoire à la fin des années 80 et les ECC ont remplacé les sondes Brewer-Mast (BM) au début des années 1990 (Ancellet and Beekmann, 1997).

Le lidar UV DIAL est une technique de mesure à distance basée sur la capacité de l’ozone à absorber la lumière dans le proche UV. Deux types d’erreur sont induites par ce type de technique : l’erreur statistique qui dépend du rapport signal sur bruit (intensité du signal et bruit de fond de ciel notamment) et l’erreur systématique qui dépend de la diffusion (atmosphérique) et de l’extinction (aérosols notamment) que peut subir le faisceau lumineux lors de sa trajectoire. Ces erreurs systématiques sont soit minimisées (aérosol,  $\text{SO}_2$ ), soit corrigées (Rayleigh, facteur géométrique).

La sonde ozone ECC est une technique physico-chimique utilisant une électrolyse au cours de laquelle un courant est produit par une réaction d’oxydo-réduction entre l’Iodure créée en présence d’ozone et l’Iode. Les principales sources d’erreur dues à cette technique sont liées aux méthodes de préparation et aux changements des sondes.

Ces deux instruments ne fonctionnent pas en continu. Les ECC sont lancés une fois par semaine à 10 h TU tandis que le lidar fonctionne plusieurs fois par semaine après le cou-

cher du soleil.

Les profils verticaux mesurés par le lidar vont de 3 à 15 km alors que ceux des ECC s'étendent du sol jusque dans la stratosphère. La résolution verticale autour de 100 m pour les ECC varie de 200 m à 1 km entre 3 km et 12 km d'altitude pour le lidar.

Ces deux instruments ont fait l'objet de campagnes d'inter-comparaison à l'OHP (courtes périodes). Elles ont révélé que les ECC surestiment les concentrations d'ozone par rapport au lidar. Avec une grande base de données (20 ans), une étude comparative peut aussi être conduite pour identifier le rôle effectif des biais instrumentaux sur les tendances et le rôle respectif de ces biais par rapport aux biais d'échantillonnage. C'est ce qui fait l'objet du chapitre suivant.



## Chapitre 3

# Analyse de la comparaison entre lidar et ECC

### 3.1 Introduction

Pour comparer les données lidar et ECC, des campagnes d'intercomparaison ont eu lieu à l'OHP au début des années 1990. L'analyse des résultats de mesure de ces campagnes consiste à comparer des données journalières ou horaires sur une courte durée et ne permet pas d'être sûr de la représentativité des erreurs à long terme. L'analyse de la comparaison des résultats de mesure entre les deux instruments lidar et ECC à l'aide des observations sur vingt ans est une approche différente. Comparer des moyennes climatologiques sur une longue période de temps est plus pertinent pour vérifier la robustesse de l'analyse d'erreur entre les deux jeux de données. Néanmoins, l'étude de biais météorologiques avec l'analyse de la variabilité du transport est nécessaire pour compléter cette approche.

### 3.2 Méthodologie de la comparaison

Notre analyse est basée sur la comparaison des moyennes saisonnières (hiver=DJF), pour quatre périodes de cinq ans. Ces périodes entre 1991 et 2008 sont définies comme suit : 1991-1995, 1996-1999, 2000-2004 et 2005-2008. Elles ont été choisies de façon à avoir suffisamment de profils verticaux pour discuter la variabilité des moyennes saisonnières. La Figure 3.1 représente le nombre de profils par instrument, période et saison. Avant l'année 2000, le lidar a sondé davantage l'atmosphère que les ECC. Ensuite, les deux instruments présentent environ 50 profils en moyenne. L'incertitude sur la mesure du li-

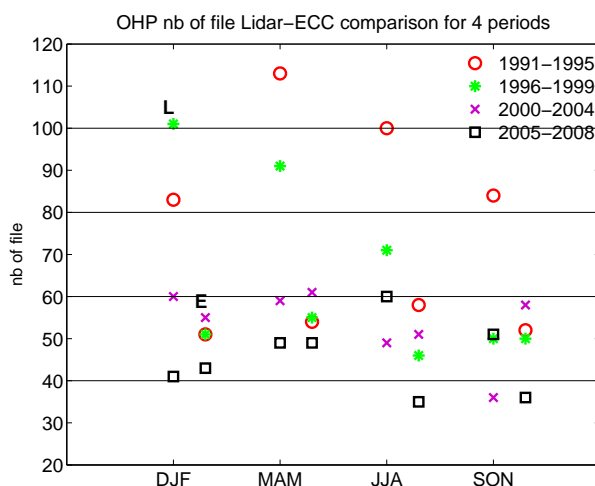


FIGURE 3.1: Nombre de sondages par saison, période et instrument (L pour Lidar à gauche et E pour ECC à droite). Les périodes sont 1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008.

dar est inférieure à 10 ppbv ( $1\sigma$ ) et l'incertitude sur la mesure des ECC est inférieure à 5 ppbv ( $1\sigma$ ) (cf. Chapitre 2). Compte tenu du nombre d'observations, l'incertitude sur les différences entre les deux jeux de données est inférieure à 2 ppbv ( $1\sigma$ ), ce qui rend significatif les différences supérieures à 2 ppbv sur les moyennes saisonnières. Néanmoins, on peut noter trois périodes avec peu d'observations : été et automne 2005-2008 pour les ECC et automne 2000-2004 pour le lidar.

Les concentrations d'ozone sont moyennées sur des couches de 2 km d'épaisseur localisées à 7 et 5 km d'altitude pour les deux instruments et à 3 km pour les ECC. La limite à 8 km de la couche supérieure est choisie de façon à éviter de prendre en compte les masses d'air au-dessus de la tropopause.

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2, l'ozone de surface est mesuré par les ECC et l'analyseur sol. Pour rendre comparables ces deux jeux de données, d'une part, nous avons pris les mesures de l'analyseur sol aux jours et heures de lâcher des ECC, et d'autre part, nous avons moyenné les profils ECC sur une couche de 1 km d'épaisseur près du sol entre 0.6 et 1.6 km d'altitude.

En outre, une étude complémentaire, qui consiste à étudier la stratification de la troposphère libre (3-9 km) en terme d'ozone, a également été menée. Elle donne une information sur la variabilité du mélange vertical qui est quantifiée en calculant le nombre de pics d'ozone par profil. Ces pics correspondent à des valeurs d'ozone plus élevées de 10 ppbv par rapport au profil moyen. Si la valeur de la stratification est de 0.5 c'est qu'en moyenne un profil sur deux présente un pic d'ozone. Les moyennes saisonnières des

nombres de pics moyens peuvent être comparées entre les instruments pour les quatre périodes.

Après avoir détaillé la base de données constituée des données lidar et ECC, et la méthodologie utilisée pour l'exploiter, nous allons faire l'analyse de la comparaison entre le lidar et les ECC. Dans ce chapitre, nous faisons dans un premier temps, l'étude météorologique du site de l'OHP en fonction des jours de mesure des deux instruments, puis nous faisons l'étude de la comparaison en terme d'ozone. La question qui se pose est : si des différences en terme d'ozone entre les deux instruments sont observées, est ce que le transport y joue un rôle ?

### 3.3 Caractérisation de la variabilité du transport

Pour essayer de comprendre la variabilité de l'ozone à l'OHP, il est important de caractériser le contexte météorologique pour comprendre les observations du site. L'analyse de la tendance inter-annuelle et la variation saisonnière nécessite de comprendre la variabilité des mécanismes de transport, c'est pourquoi ce contexte météorologique doit être étudié sur l'ensemble de la période.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le lidar et les ECC ne mesurent pas l'ozone au même moment (date et heure dans la journée) et leurs mesures ne sont pas continues dans le temps. Ceci conduit à analyser l'impact de la variabilité temporelle des mécanismes de transport en fonction de l'échantillonnage.

Deux critères sont utilisés pour étudier la variabilité des mécanismes de transport :

- l'origine des masses d'air et les variations d'altitude en utilisant des rétro-trajectoires pour chaque observation à deux niveaux d'altitude : 700 hPa (3 km) et 500 hPa (5 km),
- la variabilité de la hauteur de la tropopause. Elle est associée aux échanges dynamiques entre la stratosphère et la troposphère, et à la dynamique de la troposphère (passages frontaux).

#### 3.3.1 Description de l'analyse trajectographique

L'étude des rétro-trajectoires permet de connaître l'origine des masses d'air et de comprendre le transport des sources d'ozone vers l'OHP.

Les rétro-trajectoires ont été calculées via le British Atmospheric Data Center (BADC) sur deux niveaux d'altitude d'arrivée à l'OHP : 700 (3 km), 500 hPa (5 km) et sur 4 jours. Avant 1994, le BADC utilise la source d'archive ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts) correspondant aux produits de ERA-15 (European ReAnalysis - de décembre 1978 à janvier 1994) dont les champs de vent 3D sont représentés sur une grille de résolution  $2.5^\circ \times 2.5^\circ$  et une résolution verticale déterminée en niveaux de pression, soit 17 niveaux. Ensuite, de 1994 à 2000, ce sont les données opérationnelles avec la même résolution horizontale et une résolution verticale qui varie entre 15 (31 niveaux du modèle) avant 1999 et 21 niveaux (60 niveaux du modèle) ensuite. Après 2000, les résolutions horizontales et verticales des données opérationnelles sont améliorées avec  $1.125^\circ \times 1.125^\circ$  et 31, 60 ou 91 niveaux du modèle au lieu des niveaux de pression. Le changement de résolution influence la précision du calcul des champs de vents verticaux et donc des champs de vents horizontaux.

Pour notre étude, nous avons choisi quatre régions en accord avec les principales régions sources d'émissions des précurseurs d'ozone. Ces régions sources sont illustrées sur la carte des émissions de  $NO_x$  de la Figure 3.2a, en  $kg/m^2/s$  de 1991 à 2010. On y remarque les U.S.A. et le Mexique, l'Europe, l'Inde et l'est de la Chine. Nous avons donc choisi de distinguer les sources venant d'Espagne de celles d'Europe du Nord et celles venant d'Amérique du Nord et d'Asie.

Nous distinguons (Figure 3.2a) :

***L'Europe (Eu)*** : région où les masses d'air sont influencées principalement par les sources d'Europe du nord (France incluse) et d'Europe continentale incluant la mer du Nord et la mer de Norvège.

***L'Est méditerranéen (EM)*** : région où les masses d'air sont sensibles aux sources de la Méditerranée (hors Espagne), notamment d'Italie et de Grèce.

***L'Atlantique tropical (AT)*** : région où les masses d'air viennent de l'ouest de la Méditerranée. Cette région se caractérise par le transport des zones océaniques de l'Atlantique subtropical.

***L'Atlantique nord (AN)*** : région qui inclut le nord-est des USA. Les masses d'air de cette région sont influencées par le transport à longue distance. Il est à noter que les sources asiatiques seront associées à ces masses d'air.

Les masses d'air sont affectées à une région donnée si elles restent dans cette région



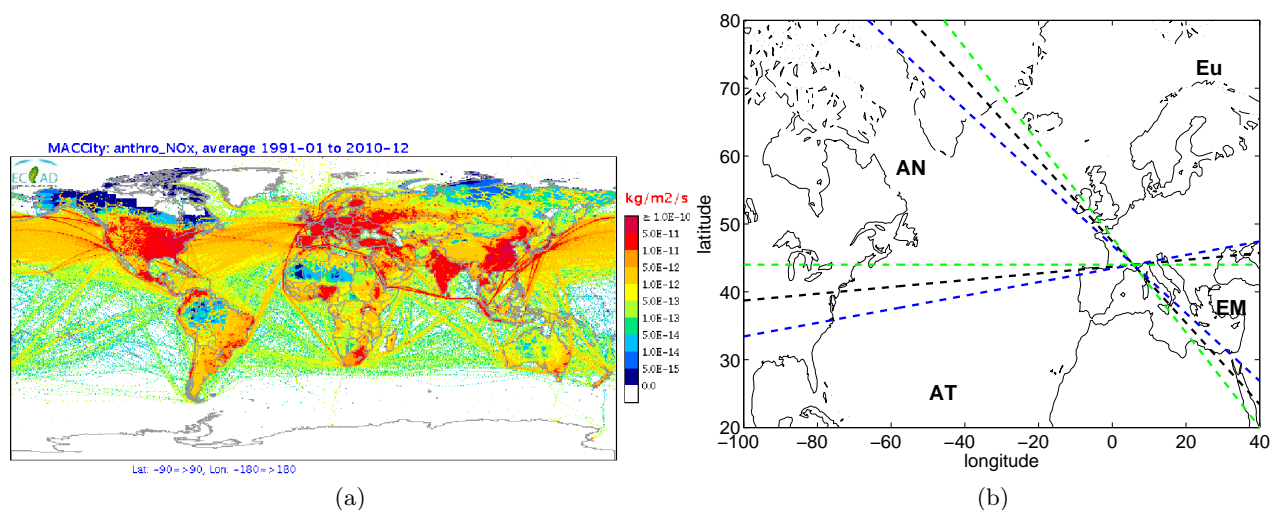


FIGURE 3.2: (a) Carte des émissions des  $NO_x$  (précurseurs d’ozone) en  $kg/m^2/s$  moyennées entre 1991 et 2010.

(b) Carte des quatre régions de notre étude, Eu : Europe, EM : Est Méditerranéen, AT : Atlantique Tropical et AN : Atlantique Nord. Les 3 types de limite sont représentées, celle de notre étude (en noir) et celles correspondant aux tests de sensibilité (en bleu et vert). Le point de concours des droites est l’OHP.

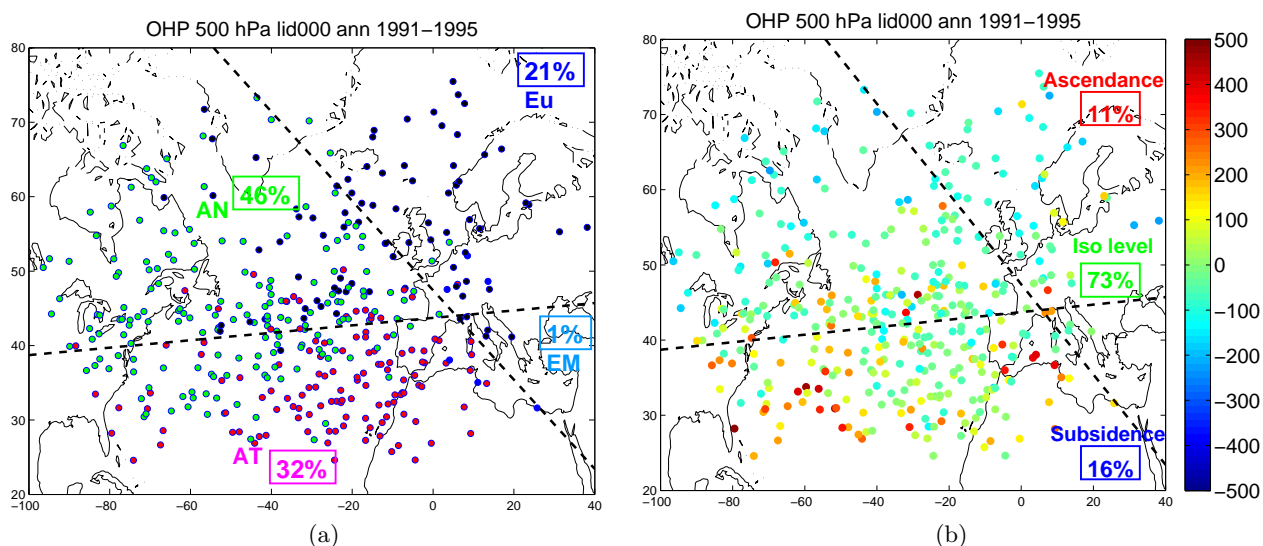


FIGURE 3.3: (a) Carte des quatre régions et des positions des masses d’air trois jours avant leur arrivée à l’OHP pour la période 1991-1995 et sondées par le lidar. Les quatre couleurs correspondent aux quatre régions. Le pourcentage des masses d’air en fonction de l’affectation des régions est indiqué en couleur.

(b) Carte des trois cas de mouvement vertical (subsidence, ascendance et transport sur un niveau constant) et des positions des masses d’air trois jours avant leur arrivée à l’OHP pour la même période et le même instrument. La couleur des points correspond à la différence en niveau de pression entre le point de départ et le point d’arrivée à l’OHP. Le pourcentage des masses d’air suivant les trois cas de mouvement vertical sont indiqués en couleur.

pendant le plus large intervalle de temps sur la période de trois jours de calcul. La Figure 3.3a représente la position des masses d'air trois jours avant leur arrivée à l'OHP, colorée en fonction de la région à laquelle elle est affectée. Il est à noter que si seule la position était prise en compte dans l'affectation des masses d'air à une région donnée, les sources nord américaines ne seraient pas toujours affectées au secteur Atlantique nord.

Les masses d'air ont également été classifiées en fonction de leur mouvement vertical. Nous considérons trois cas, les masses d'air ascendantes, descendantes et stagnantes par rapport à l'altitude de leur arrivée au-dessus de l'OHP lors de la mesure. Pour cela, nous avons délimité trois couches, l'une en dessous de 700 hPa (3 km), entre 400 et 700 hPa (entre 3 et 7 km) et au-dessus de 400 hPa (7 km). Sur la Figure 3.3b, nous distinguons des phénomènes d'ascendance (rouge) et de subsidence (bleu). Sur cet exemple, nous constatons le contraste nord-sud de la localisation des masses d'air ascendantes et subsidentes avec plus d'ascendance pour les flux de sud. Ceci correspond au transport vertical dû à l'inclinaison des surfaces isentropes aux moyennes latitudes de l'hémisphère nord.

Pour quantifier la variabilité du transport, nous avons calculé les fractions de masses d'air en fonction des régions affectées et des trois cas du transport vertical. Ces fractions ont été calculées pour les deux niveaux de pression à l'OHP, pour chaque instrument et pour chaque période en accord avec la méthodologie de notre étude détaillée dans la section 3.2. La Figure 3.3 est donc un exemple pour la période 1991-1995 et pour le lidar. Les Tables 3.1, 3.2, 3.3 et 3.4 résument les fractions des masses d'air. Les valeurs sont en pourcentage par rapport aux nombres de sondages suivant le type d'instrument et la période. Pour déterminer si les différences entre les périodes ou les instruments sont significatives, nous avons conduit des tests de sensibilité. La méthodologie de ces tests consiste à faire varier les limites des régions avec un écart de  $20^\circ$  (Figure 3.2b) et des tranches d'altitude avec un écart de 50 hPa. Les variations des fractions nous donnent un écart seuil d'environ 3 % (pour les régions) et 10 % (pour l'altitude) pour distinguer des variations significatives de l'origine des masses d'air.

### 3.3.2 Analyse de l'origine des masses d'air à l'OHP

#### Pour les jours d'observation des deux instruments

Dans un premier temps, nous considérons les masses d'air 1 jour avant d'arriver à l'OHP pour étudier l'extension géographique du transport des masses d'air jeunes corres-

TABLE 3.1: Table récapitulative des proportions de masses d'air provenant des quatre régions (Europe, Est Méditerranéen, Atlantique Tropical et Atlantique Nord). Ces pourcentages dépendent des périodes (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008), du niveau de pression du point d'arrivée (500 hPa, 5 km et 700 hPa, 3 km) pour les observations combinées des deux instruments (lidar et ECC). A 700 hPa (3 km), seules les observations des ECC sont prises en compte.

Altitude hPa	Periode	Europe %	Est Méditerranée %	Atlantique Tropical %	Atlantique Nord %
500	1991-1995	$20 \pm 3$	$1 \pm 3$	$34 \pm 3$	$45 \pm 3$
	1996-1999	$23 \pm 3$	$2 \pm 3$	$32 \pm 3$	$43 \pm 3$
	2000-2004	$17 \pm 3$	$3 \pm 3$	$34 \pm 3$	$46 \pm 3$
	2005-2008	$20 \pm 3$	$3 \pm 3$	$33 \pm 3$	$44 \pm 3$
700	1991-1995	$23 \pm 3$	$3 \pm 3$	$38 \pm 3$	$36 \pm 3$
	1996-1999	$29 \pm 3$	$1 \pm 3$	$36 \pm 3$	$34 \pm 3$
	2000-2004	$23 \pm 3$	$3 \pm 3$	$40 \pm 3$	$34 \pm 3$
	2005-2008	$28 \pm 3$	$4 \pm 3$	$36 \pm 3$	$32 \pm 3$

TABLE 3.2: Table récapitulative des proportions de masses d'air provenant des trois principales régions (Europe, Atlantique Tropical et Atlantique Nord). Ces pourcentages dépendent des périodes (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008), à 500 hPa (5 km) et de l'instrument (lidar, ECC). Les nombres en gras sont utilisés pour la discussion car ce sont les pourcentages représentant les différences les plus significatives entre le lidar et les ECC.

Altitude hPa	Periode	Europe %		Atlantique Tropical %		Atlantique Nord %	
		ECC	lidar	ECC	lidar	ECC	lidar
500	1991-1995	$19 \pm 3$	$21 \pm 3$	$36 \pm 3$	$32 \pm 3$	$44 \pm 3$	$46 \pm 3$
	1996-1999	<b><math>17 \pm 3</math></b>	<b><math>26 \pm 3</math></b>	<b><math>40 \pm 3</math></b>	<b><math>28 \pm 3</math></b>	$41 \pm 3$	$44 \pm 3$
	2000-2004	<b><math>11 \pm 3</math></b>	<b><math>25 \pm 3</math></b>	<b><math>42 \pm 3</math></b>	<b><math>25 \pm 3</math></b>	$44 \pm 3$	$49 \pm 3$
	2005-2008	$20 \pm 3$	$21 \pm 3$	<b><math>42 \pm 3</math></b>	<b><math>27 \pm 3</math></b>	<b><math>36 \pm 3</math></b>	<b><math>51 \pm 3</math></b>

TABLE 3.3: Table récapitulative des proportions de masses d'air provenant des trois intervalles d'altitude :  $< 400$  hPa ( $> 7$  km),  $700$  hPa $>$  et  $> 400$  hPa ( $> 3$  km et  $< 7$  km),  $> 700$  hPa ( $< 3$  km). Ces pourcentages dépendent des périodes (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008), du niveau de pression du point d'arrivée (500 hPa, 5 km et 700 hPa, 3 km) pour les observations combinées des deux instruments (lidar et ECC). A 700 hPa (3 km), seules les observations des ECC sont prises en compte.

Altitude hPa	Periode	$< 400$ hPa	$700$ hPa $>$ et $> 400$ hPa	$> 700$ hPa	N total	
		%	%	%	ECC	Lidar
500	1991-1995	$15 \pm 10$	$72 \pm 10$	$13 \pm 10$	213	390
	1996-1999	$18 \pm 10$	$67 \pm 10$	$15 \pm 10$	202	306
	2000-2004	$20 \pm 10$	$65 \pm 10$	$15 \pm 10$	219	170
	2005-2008	$21 \pm 10$	$64 \pm 10$	$15 \pm 10$	163	199
700	1991-1995	$2 \pm 10$	$56 \pm 10$	$42 \pm 10$		
	1996-1999	$1 \pm 10$	$55 \pm 10$	$44 \pm 10$		
	2000-2004	$4 \pm 10$	$60 \pm 10$	$36 \pm 10$		
	2005-2008	$7 \pm 10$	$52 \pm 10$	$41 \pm 10$		

TABLE 3.4: Table récapitulative des proportions de masses d'air provenant des trois intervalles d'altitude :  $< 400$  hPa ( $> 7$  km),  $700$  hPa $>$  et  $> 400$  hPa ( $> 3$  km et  $< 7$  km),  $> 700$  hPa ( $< 3$  km). Ces pourcentages dépendent des périodes (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008), du niveau de pression du point d'arrivée (500 hPa, 700 hPa) et de l'instrument (lidar, ECC). A 700 hPa (3 km), seules les observations des ECC sont prises en compte. Les nombres en gras sont utilisés pour la discussion car ce sont les pourcentages représentant les différences les plus significatives entre le lidar et les ECC.

Altitude hPa	Periode	$< 400$ hPa		$700$ hPa $>$ et $> 400$ hPa		$> 700$ hPa	
		%		%		%	
		ECC	Lidar	ECC	Lidar	ECC	Lidar
500	1991-1995	$14 \pm 10$	$16 \pm 10$	$71 \pm 10$	$73 \pm 10$	$15 \pm 10$	$11 \pm 10$
	1996-1999	$16 \pm 10$	$20 \pm 10$	$65 \pm 10$	$67 \pm 10$	<b><math>19 \pm 10</math></b>	<b><math>13 \pm 10</math></b>
	2000-2004	<b><math>17 \pm 10</math></b>	<b><math>25 \pm 10</math></b>	$68 \pm 10$	$62 \pm 10$	$15 \pm 10$	$13 \pm 10$
	2005-2008	$21 \pm 10$	$20 \pm 10$	$64 \pm 10$	$65 \pm 10$	$15 \pm 10$	$15 \pm 10$

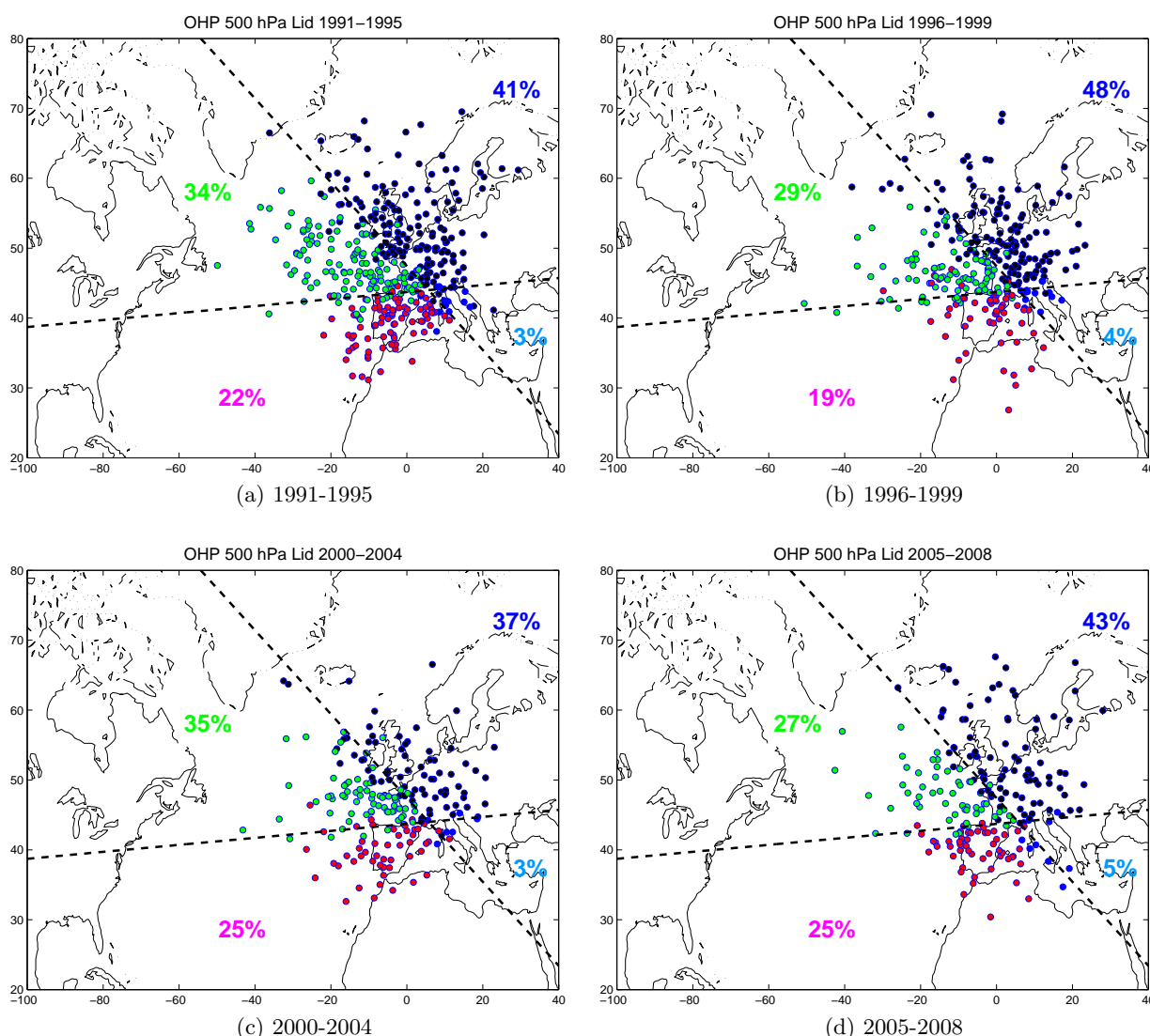


FIGURE 3.4: Position des masses d'air 1 jour avant leur arrivée à l'OHP à 500 hPa (5 km) sondées par le lidar pour chaque période (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008).

pondant à des régimes chimiques caractéristiques des sources européennes. Les Figures 3.4 et 3.5 en font l'illustration. Les masses d'air associées aux mesures ECC viennent autant du sud que du nord alors que celles associées aux mesures lidar proviennent davantage du nord de l'Europe. La région de l'est méditerranéen n'est pas un secteur d'origine significative pour les masses d'air sondées à l'OHP. La répartition des masses d'air en fonction des régions est relativement la même pour les quatre périodes et pour chaque instrument malgré la variabilité du nombre d'observations lidar qui est moins dense pour les deux dernières périodes. On notera cependant que les variations inter-annuelles, pour les trois principales régions, sont assez similaires pour les deux instruments sauf pour la dernière période avec une diminution des masses d'air du secteur Atlantique nord pour les ECC

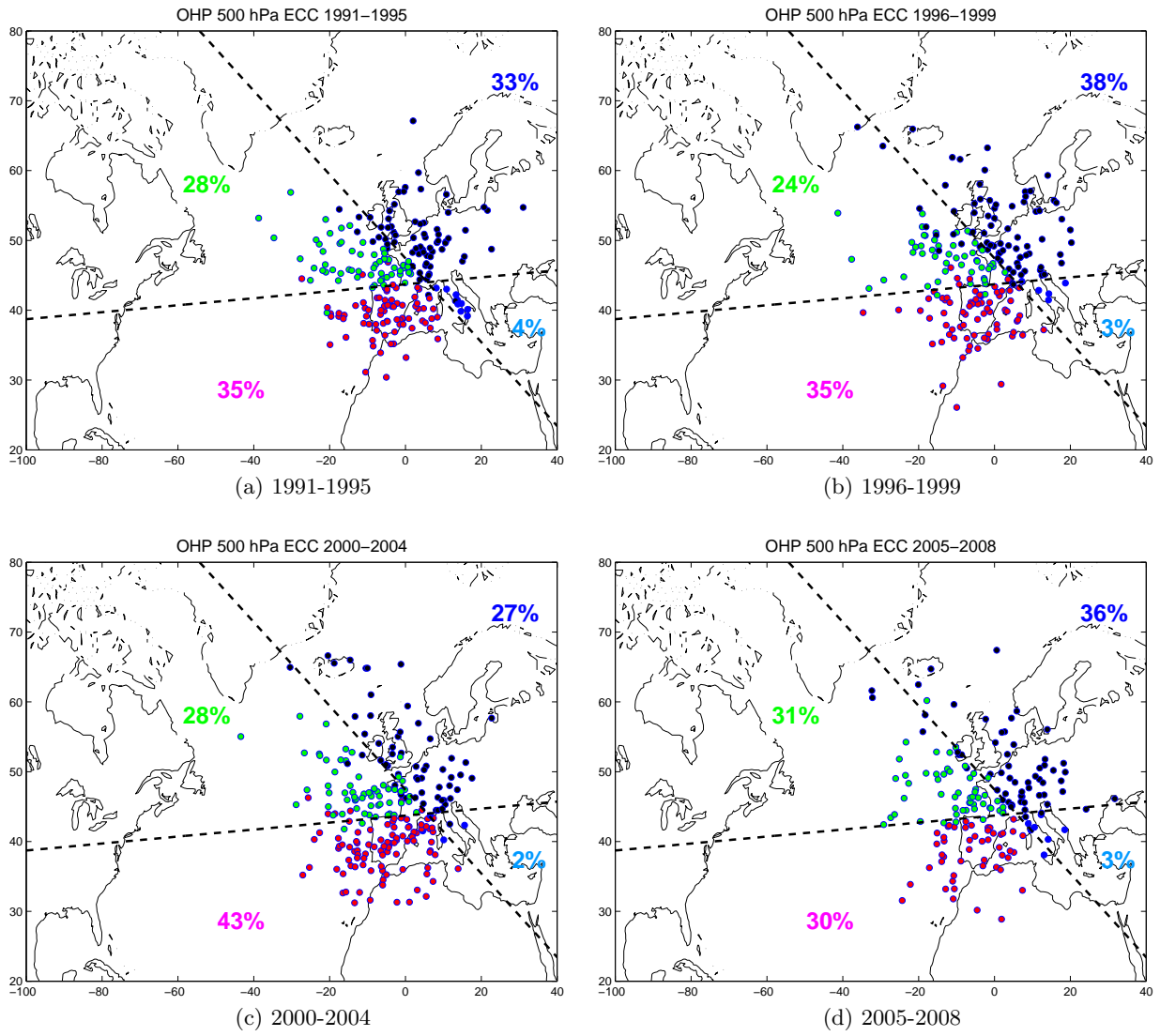


FIGURE 3.5: Position des masses d'air 1 jour avant leur arrivée à l'OHP à 500 hPa (5 km) sondées par les ECC pour chaque période (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008).

et plutôt Atlantique tropical pour le lidar.

Pour des masses d'air plus âgées, c'est à dire trois jours avant leur arrivée à l'OHP, nous devons analyser en détail les résultats de la répartition des masses d'air en fonction de leur origine. Dans la haute et moyenne troposphère, elles viennent pour moitié d'Atlantique nord et se départagent ensuite sur les trois autres régions comme suit : en moyenne, 35 % proviennent de l'Atlantique tropical, 18 % de la région Europe et une très faible quantité provient de l'est méditerranéen. Ainsi, au-dessus de 4 km, là où les temps caractéristiques de la formation d'ozone sont souvent supérieurs à 24 h, le transport à longue distance qui peut être d'origine asiatique et/ou américaine ne peut être négligé.

Comme pour l'analyse des courtes trajectoires, par rapport aux ECC, le lidar a sondé plus de masses d'air provenant de la région Atlantique nord ou d'Europe et moins d'Atlantique tropical. Ce résultat se ressent fortement pour les périodes après 2000 où les différences sont supérieures à 10 %. Ceci reflète la difficulté des mesures lidar pour des régimes de temps associés à des flux de sud souvent accompagnés de nuages.

Dans la basse troposphère, 35 % des masses d'air viennent d'Atlantique nord et d'Atlantique tropical tandis que 25 % viennent d'Europe. A cette altitude, moins d'observations sont disponibles car seuls les ECC sont pris en compte mais la répartition des masses d'air reste stable durant les quatre périodes considérées.

L'analyse de la Table 3.3 montre que les masses d'air ne subissent pas un transport vertical très marqué pour la moyenne et la haute troposphère puisque 75 % d'entre elles provenant de la haute troposphère arrivent dans les hautes couches au-dessus de l'OHP et 68 % provenant de la moyenne troposphère arrivent à 500 hPa (5 km). En revanche, seulement 40 % des masses d'air restent dans les basses couches avec un rôle significatif de la subsidence. Cela renforce l'idée que le site de l'OHP serait très sensible au transport à longue distance même à basse altitude où d'habitude les émissions locales dominent fortement.

En outre, par rapport au lidar, les ECC sonderaient plus de masses d'air en ascendance vers les hautes couches de la troposphère en 1996-1999 et moins de subsidence en 2000-2004 (Table 3.4).

### **Pour tous les jours**

L'étude de l'influence du transport à l'OHP par rapport aux jours des observations des deux instruments lidar et ECC, peut être complétée par l'étude des régimes de transport



sur tous les jours (sondés ou non par les instruments). Pour cela, nous avons utilisé le modèle de rétro-trajectoire FLEXTRA (cf. Chapitre 5). Les cartes de la Figure 3.6 illustrent les pourcentages des masses d'air en fonction de leur origine à la fois pour les jours sondés par les deux instruments et pour tous les jours de la période 1991-1995 grâce aux calculs de BADG (Table 3.1) et FLEXTRA.

Les deux modèles restituent bien les mêmes proportions et ceci est valable pour toutes les périodes (non montrées). En revanche, on remarque qu'il y a une distribution différente des masses d'air selon que l'on considère tous les jours ou les jours sondés uniquement. En effet pour cette période, le contraste nord-sud est plus important avec davantage de masses d'air venant d'Atlantique nord lorsque tous les jours sont pris en compte.

Cette étude peut être poursuivie pour les autres périodes. La Figure 3.7 présentent les cartes des positions des masses d'air pour les quatre périodes et pour tous les jours. On note que le contraste nord-sud est plus prononcé pour les périodes 1991-1995 et 2000-2004. Lors de la période 2005-2008, ce contraste est inexistant et ceci est principalement piloté par le fait qu'il y a plus de flux de sud et moins de flux de la région Europe par rapport aux autres périodes. Si l'on regarde cette répartition selon chaque instrument (Table 3.2), on s'aperçoit que les types de masses d'air sondées par le lidar sont moins représentatives de ce qui peut influencer l'OHP par rapport aux sondages ECC. Il s'ensuit un biais d'échantillonnage par le lidar pour les périodes où les flux de sud sont plus intenses, d'après l'étude sur tous les jours.

### 3.3.3 Etude de la hauteur de la tropopause thermique

L'étude de la hauteur de la tropopause permet d'évaluer la proximité de cellules dépressionnaires, lorsque la tropopause est basse, avec comme conséquence des déplacements verticaux (Echange Stratosphère-Troposphère, WCB). Inversement, lorsque la tropopause est haute, les échanges verticaux sont moins fréquents et la stratification verticale de l'ozone est plus marquée. Ces différentes situations ont un impact sur les concentrations d'ozone dans les hautes couches de la troposphère.

Il existe plusieurs définitions de la tropopause (Bethan et al., 1996) :

- thermique (profil de température)
- dynamique (vorticité potentielle)
- chimique (profil d'ozone)



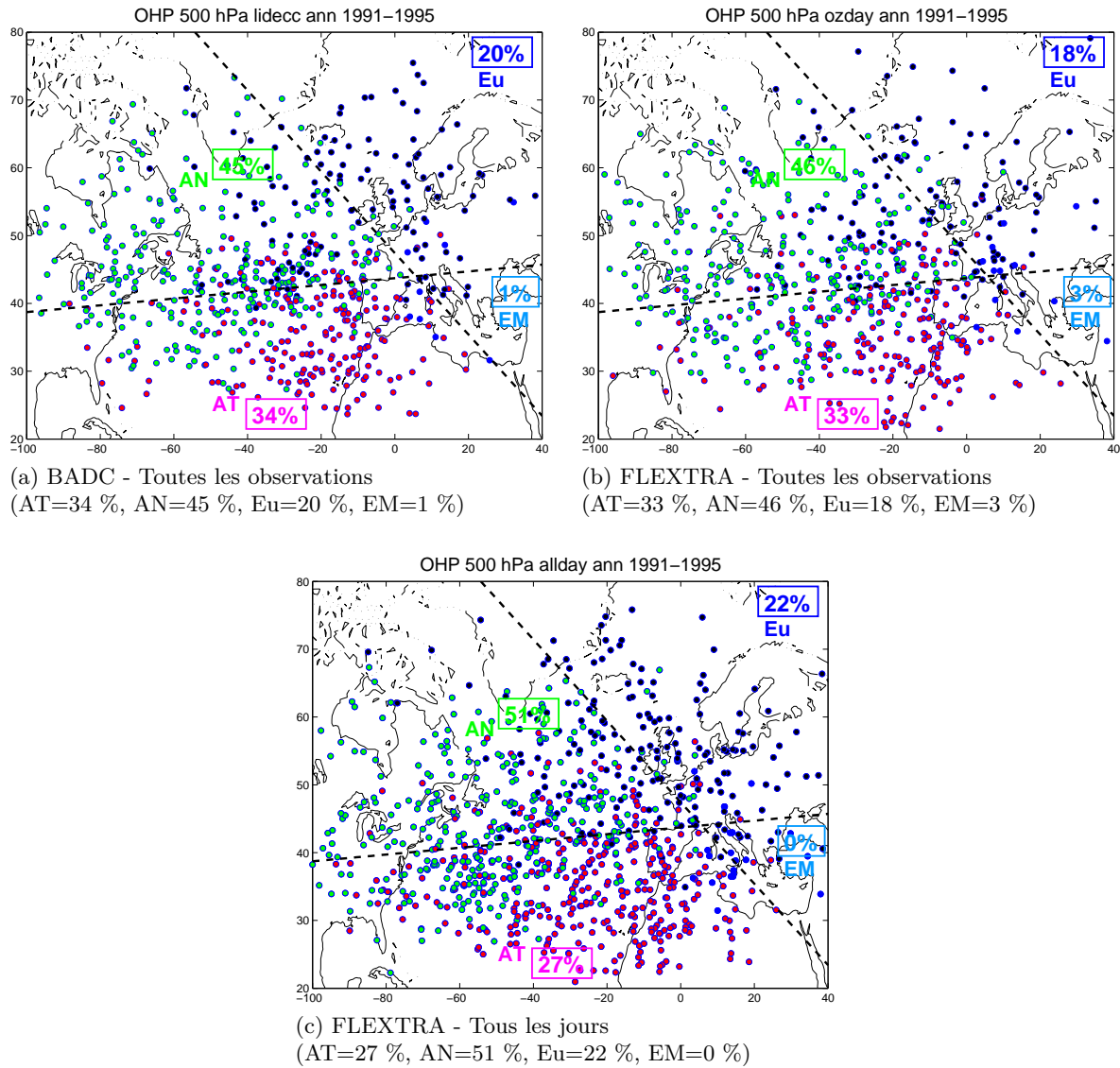


FIGURE 3.6: Position des masses d'air 3 jours avant leur arrivée à l'OHP à 500 hPa (5 km) pour la période 1991-1995, (a) avec les calculs de BADC pour les jours d'observations lidar et ECC confondus, (b) avec les calculs de FLEXTRA pour les jours d'observations lidar et ECC confondus, (c) avec les calculs de FLEXTRA pour tous les jours (sondés et non sondés par les instruments).

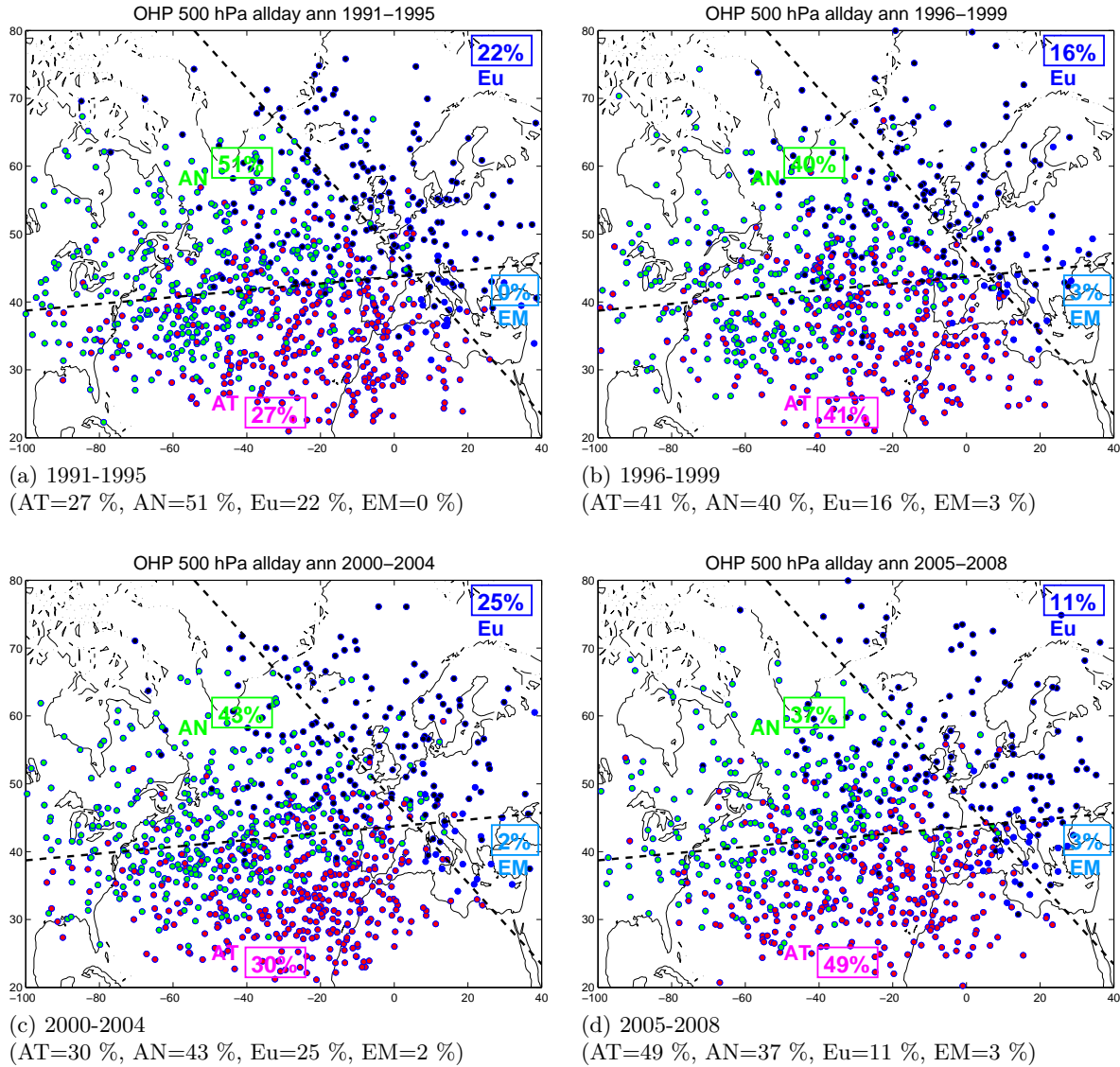


FIGURE 3.7: Position des masses d'air 3 jours avant leur arrivée à l'OHP à 500 hPa (5 km) pour tous les jours et pour chaque période (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008).

Nous avons choisi d'utiliser la tropopause thermique. Elle est calculée à partir de la température qui est un paramètre mesuré. La limite de cette méthode est qu'elle peut faire apparaître une multitude de hauteurs de tropopause lors d'un passage de front pour une région donnée. Ceci pose des problèmes dans le calcul de flux de masses entre les deux réservoirs troposphère et stratosphère mais ce n'est pas ce que l'on cherche à faire ici.

Pour déterminer la hauteur de la tropopause thermique, nous avons utilisé les profils de température des ECC à l'OHP et des radiosondages de Nîmes, à une centaine de km du site de l'OHP, pour les jours de mesure du lidar. Puis, nous avons appliqué la définition WMO : niveau le plus bas où le gradient thermique vertical, en valeur algébrique, devient supérieur ou égal à  $-2^{\circ}\text{C}/\text{km}$ , sous réserve que les taux moyens de variation de la température entre ce niveau et les niveaux situés dans une couche sus-jacente de 2 km d'épaisseur gardent des valeurs au moins égales à  $-2^{\circ}\text{C}/\text{km}$ .

Pour vérifier la pertinence de l'utilisation des mesures de Nîmes dans l'étude de la hauteur de la tropopause lors des sondages lidar, nous avons comparé les hauteurs de tropopause pour les jours de mesures par les ballons sondes de Nîmes à 12 h et celles des sondes de l'OHP. La résolution verticale des sondages de Nîmes à 12 h est faible, nous avons alors choisi d'ajouter un critère sur le gradient thermique vertical de  $-3^{\circ}\text{C}/\text{km}$ . La différence entre les valeurs trouvées en utilisant  $-2^{\circ}\text{C}/\text{km}$  et  $-3^{\circ}\text{C}/\text{km}$  correspond alors à l'incertitude sur le calcul de l'altitude de la tropopause à Nîmes pour ces sondages obtenus à basse résolution. Cette méthode est finalement appliquée à tous nos calculs aussi bien pour le lidar que pour les ECC et les barres verticales de la Figure 3.8 correspondent à cette incertitude.

La tropopause à Nîmes est plus haute que celle à l'OHP, mais les différences ne sont pas significatives puisque les intervalles de valeurs se chevauchent, sauf en été 1991-1995 et en automne après 1995 (Figure 3.8). En été 1991-1995 et en automne après 1995, la variabilité inter-annuelle de la tropopause obtenue pour les profils lidar à l'OHP ne peut donc pas être prise en considération lors de l'analyse des données d'ozone. On notera aussi que les saisons été et automne correspondent à des flux nord-sud souvent plus marqués que le flux d'ouest qui domine en hiver et au printemps. Nîmes se situant plus à l'est de l'OHP, il est donc logique d'avoir un gradient est-ouest de la hauteur de la tropopause détectable uniquement en dehors de ces deux saisons : hiver et printemps. Il est même étonnant de n'avoir des différences significatives que pour une seule période en été.

Les moyennes saisonnières de la hauteur de la tropopause correspondant aux mesures

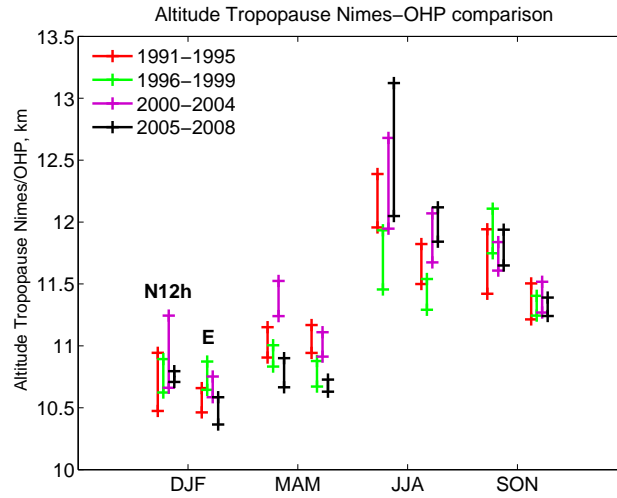


FIGURE 3.8: Variation saisonnière de la hauteur de la tropopause (km) pour chaque période et chaque instrument : les sondes météorologiques à la station de Nimes à 12 h (N12h) à gauche et les sondes ECC à l'OHP lancées à 12 h (E) à droite. Les valeurs limites des barres (croix) correspondent à la hauteur de la tropopause calculée avec les gradients thermiques  $-2^{\circ}\text{C}/\text{km}$  et  $-3^{\circ}\text{C}/\text{km}$  sur 2 km d'épaisseur.

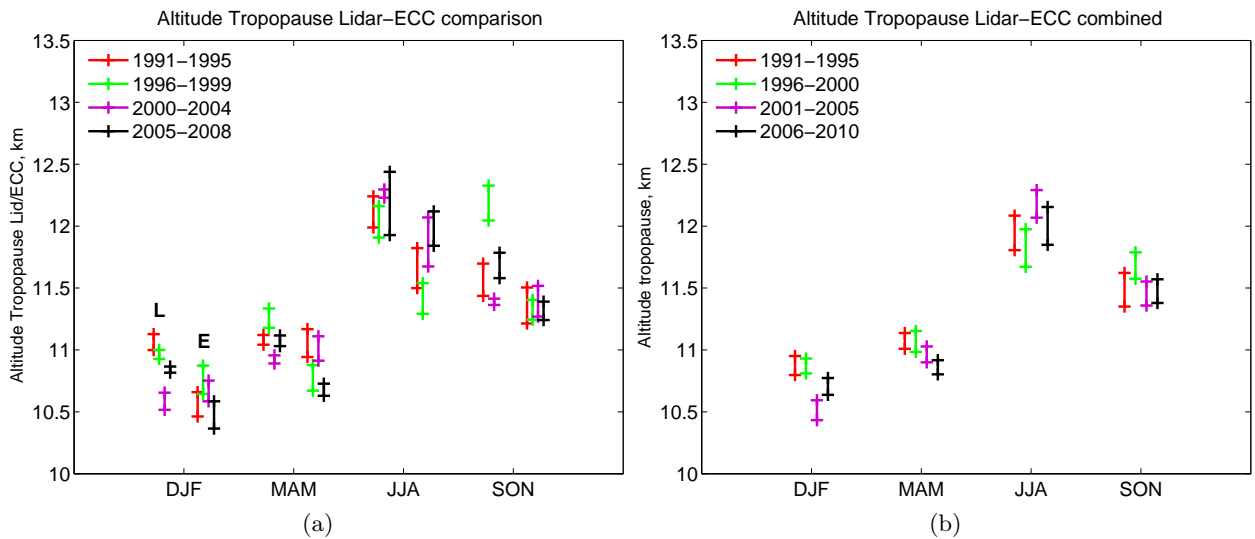


FIGURE 3.9: (a) Variation saisonnière de la hauteur de la tropopause (km) pour chaque période et chaque instrument : lidar (L) à gauche et ECC (E) à droite. Les valeurs limites représentées par les extrémités (croix) des barres correspondent aux hauteurs de tropopause calculées avec les deux gradients de  $-2^{\circ}\text{C}/\text{km}$  et de  $-3^{\circ}\text{C}/\text{km}$  sur 2 km d'épaisseur.

(b) Variation saisonnière de la hauteur de la tropopause (km) pour chaque période et pour les jeux de donnée lidar et ECC combinés. Les périodes sont légèrement différentes car les données des ECC jusqu'en 2010 sont prises en compte (cf. Chapitre 4).

d’ozone de l’OHP pour chaque période, soit par le lidar (Nîmes), soit par les ECC (OHP), sont représentées sur la Figure 3.9a. Le cycle saisonnier avec un minimum en hiver et un maximum en été est toujours observé sauf pour le lidar en 1996-1999 puisque le maximum continue en automne. La variabilité inter-annuelle par saison est similaire entre les deux instruments. La tropopause associée aux mesures lidar est plus élevée que celle des ECC en hiver (sauf en 2000-2004) et en été (sauf en 2005-2008). En été, ceci est probablement lié à l’incertitude due au calcul des hauteurs de tropopause pour le lidar, comme expliqué plus tôt.

On considère la hauteur de la tropopause sur les deux instruments combinés pour étudier la variabilité inter-annuelle de la tropopause. Ainsi, on observe une diminution d’environ 100 m/décennie en hiver et au printemps (Figure 3.9b). Wilcox et al. (2012) ont observé une tendance négative de la hauteur de la tropopause en hiver dans l’Europe de l’ouest en utilisant un plus large jeu de données.

### 3.4 Comparaison des moyennes saisonnières du lidar et des ECC

Après avoir étudié l’influence possible du transport sur le site de l’OHP et de sa variabilité en fonction des deux instruments, nous pouvons analyser le lien éventuel avec les différences observées entre les valeurs d’ozone mesuré par chacun d’eux.

Dans un premier temps, nous comparons les moyennes saisonnières des concentrations d’ozone en fonction des périodes et des saisons pour chacun des deux instruments. Ensuite, nous allons présenter une étude de la stratification de l’ozone dans la troposphère libre de 3 à 9 km d’altitude déduite de la forme des profils d’ozone. Ce paramètre est complémentaire de l’étude des moyennes saisonnières car il est plus directement lié au transport différentiel entre les niveaux d’altitude. Si l’atmosphère est stratifiée, c’est que les couches se sont peu mélangées sur la verticale, ce qui est souvent caractéristique des anticyclones. Inversement, si très peu de stratification est décelé alors les masses d’air au-dessus de l’OHP sont probablement à proximité de systèmes frontaux (Colette et al., 2005).

#### 3.4.1 Résultats

Dans cette section, l’objectif est de voir si les moyennes saisonnières des concentrations d’ozone mesurées par les deux instruments sont différentes et de vérifier si ces différences peuvent être liées au biais d’échantillonnage et donc induites par le transport des masses

d'air.

### **Moyennes saisonnières des concentration d'ozone**

Les résultats de mesure du lidar n'étant pas fiables en dessous de 3 km, l'étude est réalisée sur les deux tranches d'altitude, 4-6 km et 6-8 km, de la troposphère libre (Figure 3.10). La variation saisonnière présente un maximum en été et un minimum en automne/hiver pour les deux instruments et les périodes à 4-6 km et 6-8 km.

L'amplitude de la variabilité inter-annuelle pour chaque saison est équivalente pour les deux instruments sauf en hiver/printemps à 4-6 km et en été à 6-8 km avec une variabilité plus importante pour le lidar. Ce résultat est un peu surprenant car le nombre de mesures lidar est plus important que pour les ECC. Ceci ne peut s'expliquer que par une variabilité inter-annuelle des bonnes conditions météorologiques pour les observations par le lidar.

Les concentrations d'ozone mesurées par les ECC sont en moyenne supérieures à celles mesurées par le lidar avec un écart d'environ 1.3 ppbv. Par ailleurs, les différences observées entre les deux jeux de données peuvent parfois atteindre 7 ppbv à 10 ppbv. C'est ce que l'on observe pour les deux dernières périodes à 7 km au printemps/été, et en 1996-1999 à 5 km en hiver/printemps. Il est à noter qu'en hiver et au printemps 1996-1999, le nombre de sondages lidar est supérieur à ceux des ECC (cf. section 3.2). La période 1991-1995 correspond aux différences les plus faibles voire négatives. En effet, à 5 km, au printemps, les différences peuvent atteindre -5 ppbv, et cela correspond aussi à un nombre de sondage lidar plus élevé que ceux des ECC (cf. section 3.2).

### **Variation saisonnière de la stratification de l'ozone**

La variation saisonnière de la stratification de l'ozone dans la troposphère libre de 3 km à 9 km d'altitude est illustrée par la Figure 3.11. Les valeurs d'automne montrent des différences plus importantes entre les deux instruments alors que les différences sur les moyennes d'ozone de la Figure 3.10 ne sont pas fortes à cette saison. C'est probablement lié à la difficulté de trouver une bonne valeur seuil pour détecter les pics d'ozone dans le but de déterminer la stratification en automne car, à cette saison, les maxima d'ozone sont faibles (faible production d'ozone troposphérique et peu d'intrusion stratosphérique). En 1991-1995, la stratification croît de la même façon suivant les ECC et le lidar, entre l'hiver et l'été. Ceci est lié au temps de vie des panaches d'ozone qui est plus élevé en été (Colette et al., 2005). En 1996-1999 et en 2000-2004, cette augmentation n'est observée que pour

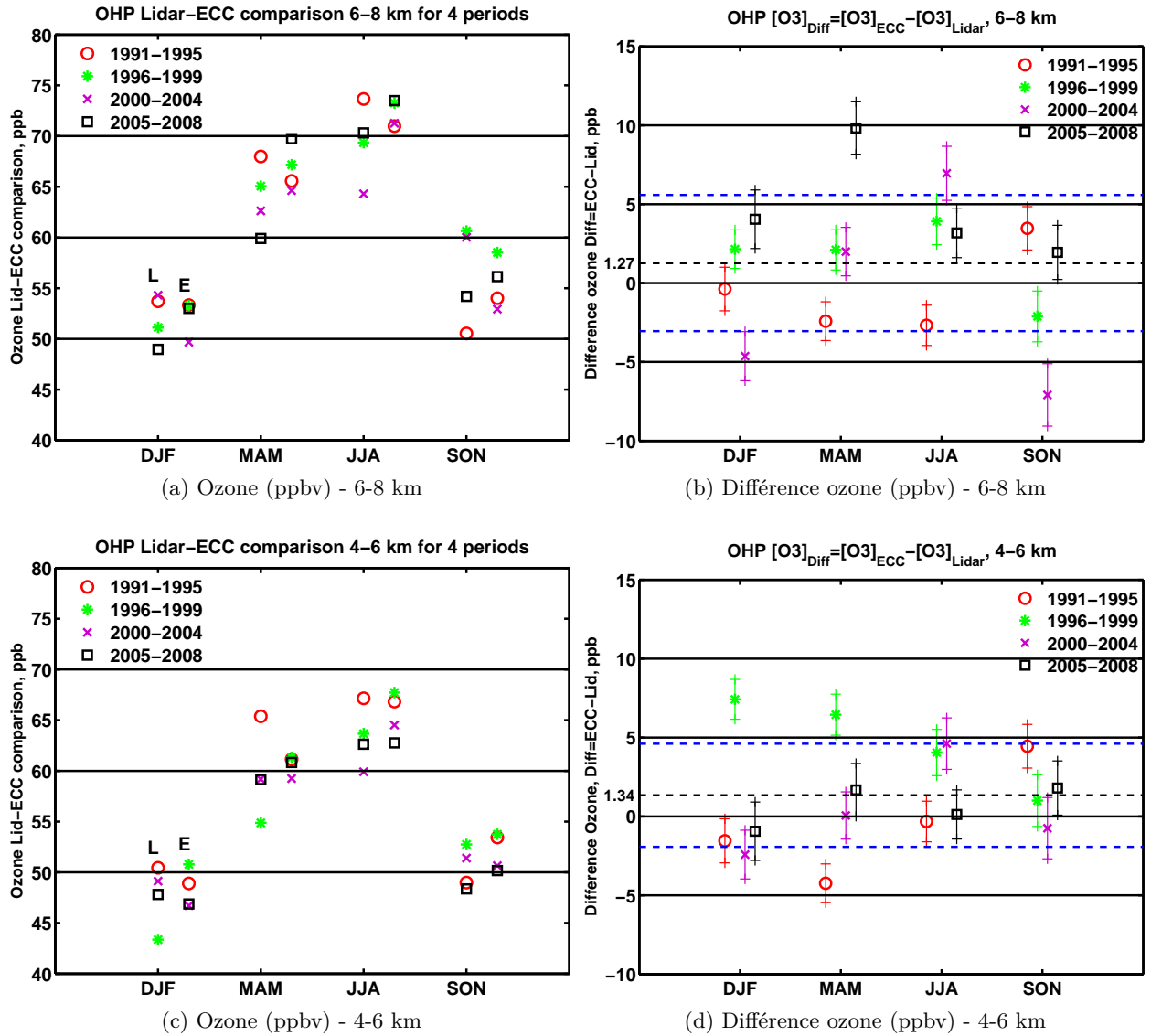


FIGURE 3.10: Variation saisonnière de l’ozone en ppbv pour chaque période et pour chaque instrument avec le lidar (L) à gauche et les ECC (E) à droite pour les deux couches à (a) 6-8 km et (c) 4-6 km.

Différences ECC - Lidar par saison et pour chaque période, pour les deux couches à (b) 6-8 km et (d) 4-6 km. La droite tiretée noire représente la moyenne de toutes les valeurs. Les droites tiretées bleues représentent la dispersion des valeurs autour de la moyenne. Les incertitudes sur les différences (ECC-Lidar) sont reportées sur la figure. Elles prennent en compte les incertitudes sur la mesure du lidar ( $< 10$  ppbv) et des ECC ( $< 5$  ppbv), et le nombre d’observations représenté sur la Figure 3.1.

les ECC. En été 2005-2008, l'atmosphère sondée par les ECC est moins stratifiée que pour le lidar mais ces périodes sont à considérer avec attention car le nombre de sondages ECC est plus faible (cf. section 3.2).

## Conclusion

Le biais instrumental possible entre les ECC et le lidar (cf. Chapitre 2) peut expliquer le faible biais systématique de 1.3 ppbv. Seule la période 1991-1995 présente de faibles différences ( $< \pm 5$  ppbv) pour des concentrations d'ozone moyennées sur des couches de 2 km d'épaisseur. L'étude complémentaire, portant sur la structure verticale de l'atmosphère en terme d'ozone, nous indique des différences fréquentes à toutes les périodes sauf 1991-1995 pour les saisons hiver, printemps et été. La similarité des résultats des deux études nous conduit à considérer que ces différences notables seraient mieux expliquées par la structure des profils que par une sous ou sur-estimation sur l'ensemble de la troposphère par l'un des deux instruments.

### 3.4.2 Discussion sur ces différences

Pour estimer le rôle de la variabilité du transport, la hauteur de la tropopause (Figure 3.9a), l'origine des masses d'air (Table 3.2) et leurs mouvements verticaux (Table 3.4) ont été comparés entre les deux instruments.

La différence significative de la hauteur de la tropopause au printemps 2005-2008 avec une tropopause plus basse pour les ECC, est cohérente avec une plus forte valeur d'ozone à 7 km par rapport au lidar, en faisant l'hypothèse que les intrusions stratosphériques sont plus fréquentes lorsque la tropopause est plus basse.

Des différences sont aussi observées sur le transport à longue distance pour les trois périodes 1996-1999, 2000-2004 et 2005-2008 à 500 hPa (5 km) (Table 3.2). En effet, nous pouvons montrer que les ECC sondent le plus souvent des masses d'air provenant d'Atlantique tropical et moins d'Europe (1996-1999, 2000-2004) ou d'Atlantique nord (2005-2008) par rapport au lidar. D'après la Table 3.4, en 1996-1999 les mesures des ECC sont plus souvent liées à des masses d'air ascendantes. Des événements d'ascendance et de flux de sud plus fréquents peuvent induire des quantités plus importantes d'ozone au printemps et en été lorsque l'ozone peut être photochimiquement produit. En revanche, les régimes de transport sont assez peu différents entre les masses d'air associées à chacun des deux instruments pour la période 1991-1995 quand les différences en ozone sont faibles entre



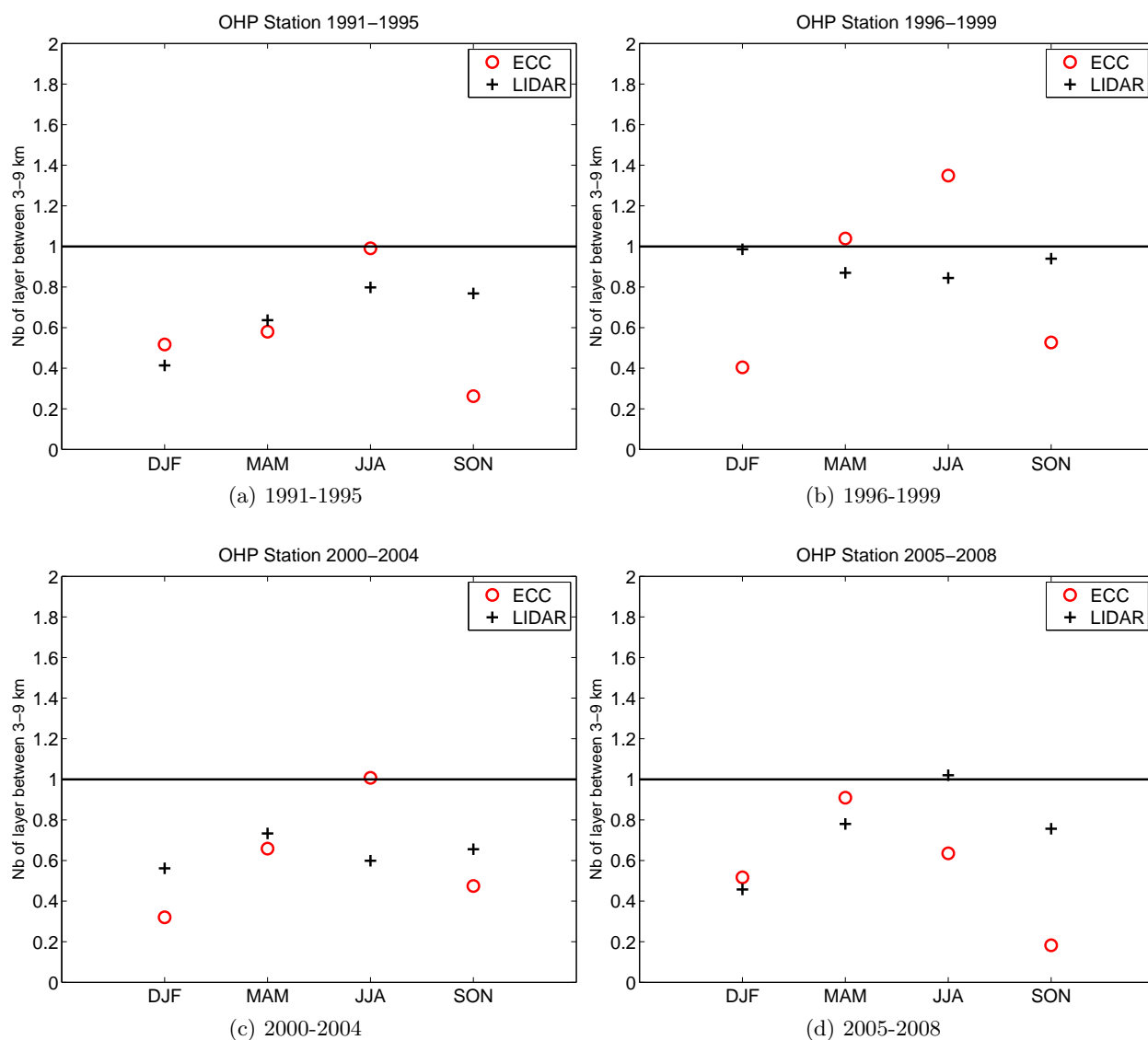


FIGURE 3.11: Nombre moyen de pics d'ozone par profil, pour chaque période et pour chaque instrument, ECC (cercle rouge) et lidar (croix noire) dans la troposphère libre (3-9 km).

les mesures ECC et lidar. Ceci implique aussi que les différences d’ozone sur les moyennes saisonnières, pour la période 1991-1995, correspondent à des différences purement instrumentales. Dans ce cas, si l’on moyenne ces différences, on obtient un biais systématique entre les deux instruments de  $-0.6$ , ce qui est plus faible que  $1.3$  ppbv calculé à partir des différences pour toutes les périodes où les différences d’échantillonnage lié au transport sont davantage pris en compte.

Ces analyses nous permettent de montrer le rôle prépondérant joué par les différences d’échantillonnage.

### 3.5 Conclusion

La comparaison des observations ECC et lidar sur 20 ans de mesure est conduite en moyennant les concentrations d’ozone sur deux couches dans la troposphère libre (4-6, 6-8 km) et sur quatre périodes de quatre ou cinq ans (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004 et 2005-2008). Nous avons obtenu un faible biais systématique sur les moyennes saisonnières d’environ  $1.3$  ppbv qui correspond au biais instrumental trouvé lors des campagnes d’intercomparaison à l’OHP.

L’étude de la variabilité du transport à l’OHP est également menée pour discuter les résultats de cette comparaison en terme de différence d’échantillonnage. D’après l’analyse des rétro-trajectoires calculées pour les jours d’observations des instruments, l’OHP serait majoritairement influencé par les flux venant d’Atlantique nord à 500 hPa (5 km) tandis qu’à 700 hPa (3 km) les flux d’Atlantique tropical et d’Atlantique nord sont équivalents à toutes les périodes. Ce n’est pas exactement ce que l’on trouve si on étudie le transport sur tous les jours (sondés ou non par les instruments) car pour la période 2005-2008, à 500 hPa (5 km), le flux de sud serait plus important que le flux d’Atlantique nord. D’après cette même analyse, on trouve que l’échantillonnage par les deux instruments est différent. Le lidar sous-échantillonne les masses d’air provenant du sud. Les différences significatives en terme de transport sont observées à toutes les périodes sauf en 1991-1995. Ceci est cohérent avec les plus faibles différences ( $< 5$  ppbv) observées sur les moyennes saisonnières des deux instruments à cette période. Le biais systématique calculé à partir des différences d’ozone sur les moyennes saisonnières à la période 1991-1995 uniquement est de  $-0.6$  ppbv et correspond davantage au biais systématique purement instrumental. Nous remarquons qu’il est plus faible que le biais de  $1.3$  ppbv calculé à partir des différences d’ozone pour toutes les périodes et prenant en compte, par conséquent, les dif-

férences d'échantillonnage Cela signifie qu'un biais est introduit dans la base de données du lidar dû aux situations météorologiques moyennes différentes de celles correspondant aux observations des ECC. Lorsqu'il est le seul pris en compte, ce dernier souffre aussi d'un certain biais à cause du faible nombre d'observations associées.

Ainsi, la combinaison des deux jeux de données augmenterait le nombre d'observations, réduirait significativement les biais météorologiques et améliorerait l'estimation des tendances d'ozone sur une période de vingt ans à l'OHP.



## Chapitre 4

# Variabilité inter-annuelle de l’ozone troposphérique

### 4.1 Introduction

Les ECC et le lidar sous-échantillonnent tous deux les situations météorologiques et ceci nous conduit à combiner les deux jeux de données pour améliorer l’étude des variabilités saisonnière et inter-annuelle de l’ozone à l’OHP. Les incertitudes sur les moyennes saisonnières, calculées avec l’ensemble des observations et résultant des biais instrumentaux, sont plus faibles que les incertitudes résultant d’un échantillonnage limité dont le nombre de mesures annuelles est inférieur à 100. Ainsi, l’augmentation du nombre de mesures par un facteur 2 permet d’améliorer l’évaluation d’une moyenne saisonnière alors que l’incertitude due à des écarts systématiques reste faible ( $< 2$  ppb). Par ailleurs, ces écarts n’influencent pas significativement les tendances inter-annuelles car les observations de chacun des instruments sont bien distribuées dans le temps.

Pour les altitudes inférieures à 3 km, nous n’utilisons cependant que les sondes ECC car les mesures lidar deviennent trop sensibles aux erreurs d’alignement à ces altitudes.

Dans ce chapitre, nous utilisons aussi les mesures de l’analyseur d’ozone en surface sur une période plus courte (1998-2010) pour caractériser la variabilité des tendances dans la couche limite atmosphérique.

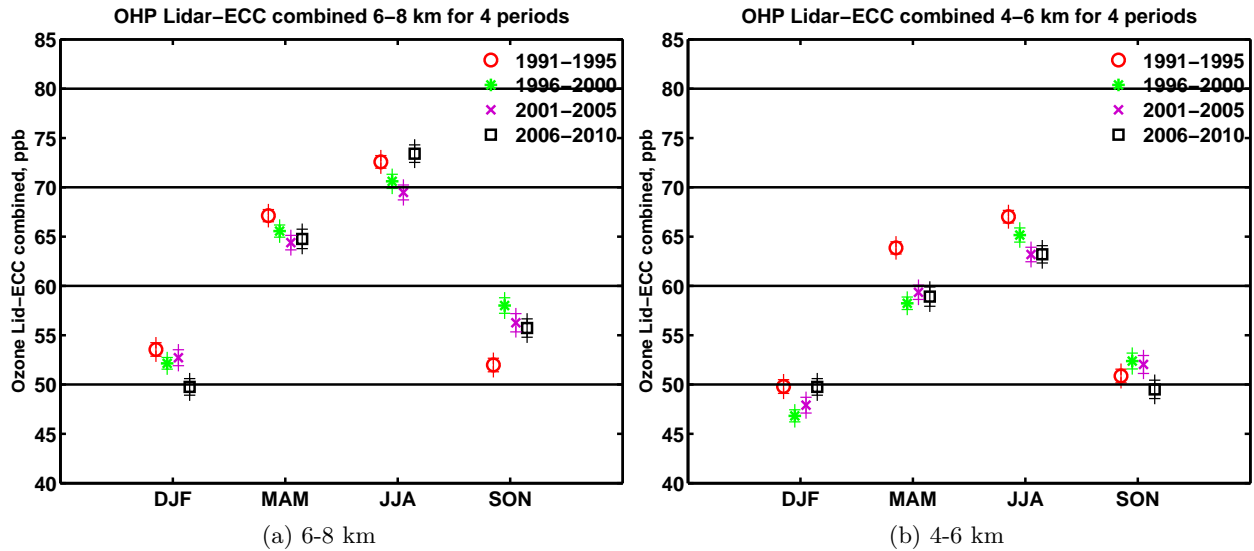


FIGURE 4.1: Variation saisonnière d'ozone en ppb pour chaque période et pour les jeux de données ECC et lidar combinés pour les couches (a) 6-8 km et (b) 4-6 km. Il n'y a pas de données lidar après 2008. Les incertitudes sur les moyennes sont reportées sur la figure. Elles prennent en compte les incertitudes sur la mesure du lidar ( $< 10$  ppb) et des ECC ( $< 5$  ppb), et le nombre d'observations représenté sur la Figure 3.1 du Chapitre 3.

## 4.2 Variabilité inter-annuelle dans la troposphère libre

### 4.2.1 Evolution de la variabilité saisonnière

Les moyennes saisonnières sont obtenues de la même façon que dans l'analyse faite dans le Chapitre 3, pour les quatre périodes de cinq ans et les quatre saisons. Les récentes observations des ECC traitées jusqu'en 2010 sont prises en compte dans cette étude. Ainsi les quatre périodes ont été légèrement modifiées par rapport à la comparaison ECC/lidar menée précédemment. Le nouveau découpage est le suivant : 1991-1995, 1996-2000, 2001-2005, 2006-2010 à trois niveaux d'altitudes (7 km, 5 km, 3 km) et près du sol (1 km d'altitude).

La variabilité inter-annuelle des cycles saisonniers est illustrée sur les Figures 4.1 et 4.2. Pour toutes les couches, la variation saisonnière est caractérisée par un maximum au printemps/été et par un minimum en hiver.

Pour discuter l'évolution de la variabilité saisonnière de l'ozone, nous examinons les rôles possibles des régimes de transport et l'apport d'ozone qui leur est associé. Pour les plus hautes couches, la variabilité de la hauteur de la tropopause est également étudiée.

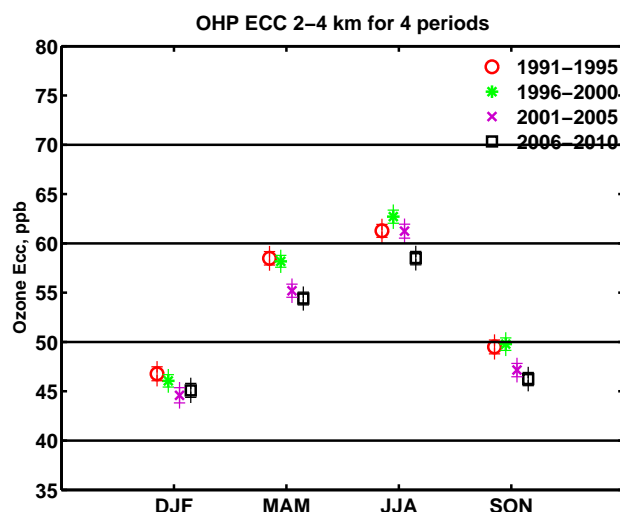


FIGURE 4.2: Variation saisonnière d'ozone en ppb pour chaque période et pour la couche 2-4 km. Seules les données des ECC sont disponibles à ces altitudes. Les incertitudes sur les moyennes sont reportées sur la figure. Elles prennent en compte les incertitudes sur la mesure des ECC ( $< 5$  ppb), et le nombre d'observations.

### Variabilité saisonnière des régimes de transport

Dans un premier temps, nous avons fait l'étude de la répartition des quantités d'ozone en distinguant les trois régions par lesquelles l'OHP est le plus influencé, à savoir l'Europe, l'Atlantique tropical et l'Atlantique nord, et pour les deux groupes de saisons automne/hiver et printemps/été. Si l'on considère l'ensemble des vingt ans de données, les Figures 4.3 et 4.4 montrent qu'à 300 hPa (9 km), il n'y a pas de variabilité de l'apport d'ozone selon les régions au printemps/été. En revanche, en automne/hiver, l'apport des fortes valeurs d'ozone (70-120 ppb) est lié à la région d'Europe. A 500 (5 km) et 700 hPa (3 km) ceci est observé pour les deux groupes de saison. A 700 hPa (3 km), la région Atlantique tropical est davantage reliée à de faibles valeurs d'ozone (0-40 ppb) par rapport aux autres régions surtout pour l'automne/hiver. La similarité des dépendances ozone/transport selon les saisons implique que la variation saisonnière du gradient nord-sud d'ozone lié aux intrusions stratosphériques au nord et à la production photochimique au sud n'est pas détectée sur les histogrammes.

Nous avons également étudié ces répartitions selon les quatre groupes d'années, pour les trois niveaux et pour les saisons printemps/été afin de discuter la variabilité inter-annuelle aux saisons où la production d'ozone est intense. On remarque qu'à 300 hPa (9 km), la période 2006-2008 est marquée par de plus fortes valeurs d'ozone pour les régions Europe et Atlantique nord (Figure 4.5). A 500 hPa (5 km) (Figure 4.6), en moyenne sur toutes les ré-

gions, la période 1991-1995 présente de plus fortes valeurs d'ozone par rapport aux autres périodes. Si l'on compare les deux dernières périodes, on remarque de plus fortes valeurs d'ozone en moyenne pour le régime de transport Europe par rapport à l'Atlantique nord à la période 2006-2008 alors que l'apport d'ozone par ces deux régions est équivalent pour 2001-2005. A 700 hPa (3 km) (Figure 4.7), on retrouve le même résultat qu'à 500 hPa (5 km) avec une diminution des valeurs d'ozone pour un transport depuis l'Atlantique tropical pour les deux dernières périodes.

L'analyse qui vient d'être faite sur l'apport d'ozone suivant les secteurs géographiques d'origine des masses d'air est complétée par l'analyse de la proportion des masses d'air suivant les régimes de transport. Ces proportions sont reportées dans la Table 4.1 pour l'étude du transport horizontal et dans la Table 4.3 pour l'étude du transport vertical. L'indice de la NAO est également reporté dans la Table 4.1 suivant les quatre groupes d'années. Cet indice est défini comme la différence de pression de surface entre les Açores et l'Islande. Il rend compte de la variabilité des circulations atmosphériques au-dessus de l'Atlantique nord. La NAO est plus intense en hiver, c'est pourquoi nous utilisons l'indice annuel et non l'indice saisonnier (printemps/été). L'indice que l'on utilise est défini par Li and Wang (2003) comme les différences des moyennes zonales et régionales des pressions normalisées au niveau de la mer suivant un large intervalle de longitudes (80°W, 30°E). Li and Wang (2003) ont comparé cet indice à cinq autres méthodes et ont montré que ce nouvel indice était plus représentatif de la variabilité spatio-temporelle de la NAO.

Pour distinguer des variations significatives de l'origine des masses d'air, nous utilisons les mêmes écarts seuil observés lors des études de sensibilité détaillées dans le Chapitre 3, à savoir 3% pour l'origine géographique et 10% pour le transport vertical.

D'après la Table 4.1, à 500 hPa (5 km), les périodes 2001-2005 et 2006-2008 sont similaires si l'on regarde les proportions des masses d'air pour chaque région. Les plus petites différences entre Europe et Atlantique tropical sont observées en 1996-2000 et la plus forte proportion de masses d'air provenant d'Atlantique nord se trouve en 1991-1995. Ce dernier résultat est cohérent avec la forte valeur positive de l'indice NAO à cette période. Si l'on s'intéresse aux échanges verticaux (Table 4.3), on s'aperçoit que la période 2006-2008 correspond à davantage d'ascendance depuis les basses couches et de subsidence depuis la haute troposphère. Ceci est généralement caractéristique d'une augmentation des circulations frontales associées au transport des masses d'air. A 700 hPa (3 km), deux groupes de périodes sont identifiées pour lesquelles les caractéristiques du transport horizontal



TABLE 4.1: Table récapitulative des pourcentages de masses d'air provenant des quatre régions (Europe, Est Méditerranéen, Atlantique tropical et Atlantique nord) avec l'indice NAO en moyenne annuelle. Ces pourcentages dépendent des périodes (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008) et du niveau de pression du point d'arrivée (500 hPa, 5 km et 700 hPa, 3 km). Ils sont calculés pour les jeux de données lidar et ECC combinés aux saisons printemps et été. Chaque couleur correspond à un groupe d'années où on observe des proportions similaires.

Altitude hPa	Periode	Europe %	Est. Med. %	Atl. Trop. %	Atl. Nord. %	NAO Index
		pri/été	pri/été	pri/été	pri/été	moy an
500	1991-1995	17 ± 3	2 ± 3	31 ± 3	50 ± 3	0.57
	1996-2000	22 ± 3	3 ± 3	29 ± 3	46 ± 3	0.48
	2001-2005	19 ± 3	1 ± 3	34 ± 3	46 ± 3	-0.02
	2006-2008	16 ± 3	1 ± 3	38 ± 3	45 ± 3	-0.38
700	1991-1995	27 ± 3	1 ± 3	36 ± 3	36 ± 3	
	1996-2000	26 ± 3	1 ± 3	36 ± 3	37 ± 3	
	2001-2005	22 ± 3	2 ± 3	43 ± 3	33 ± 3	
	2006-2008	20 ± 3	5 ± 3	41 ± 3	34 ± 3	

doivent être similaires. Nous retrouvons d'une part le tandem 2001-2005 et 2006-2008 et d'autre part 1991-1995 et 1996-2000. D'après l'étude du transport vertical, les périodes 1991-1995 et 1996-2000 sont différentes avec davantage de subsidence pour 1996-2000 mais ce résultat n'est pas très significatif à cause des incertitudes sur les proportions à cette période. Pour les années 2000, on trouve une augmentation des subsidences et des advections dans un flux de sud.

Cette variabilité de la dynamique mise en évidence peut être utilisée pour discuter les résultats significatifs sur les moyennes saisonnières d'ozone aux trois différents niveaux d'altitude.

### Variabilité saisonnière de la hauteur de la tropopause

La variabilité de la tropopause (Figure 4.8) montre une anomalie en 2001-2005 avec de faibles valeurs hivernales (plus de zones cycloniques) et de fortes valeurs en été (conditions anticycloniques plus nombreuses) par rapport aux autres périodes. On note également une baisse de la hauteur de la tropopause dans les années 2000 en hiver/printemps.

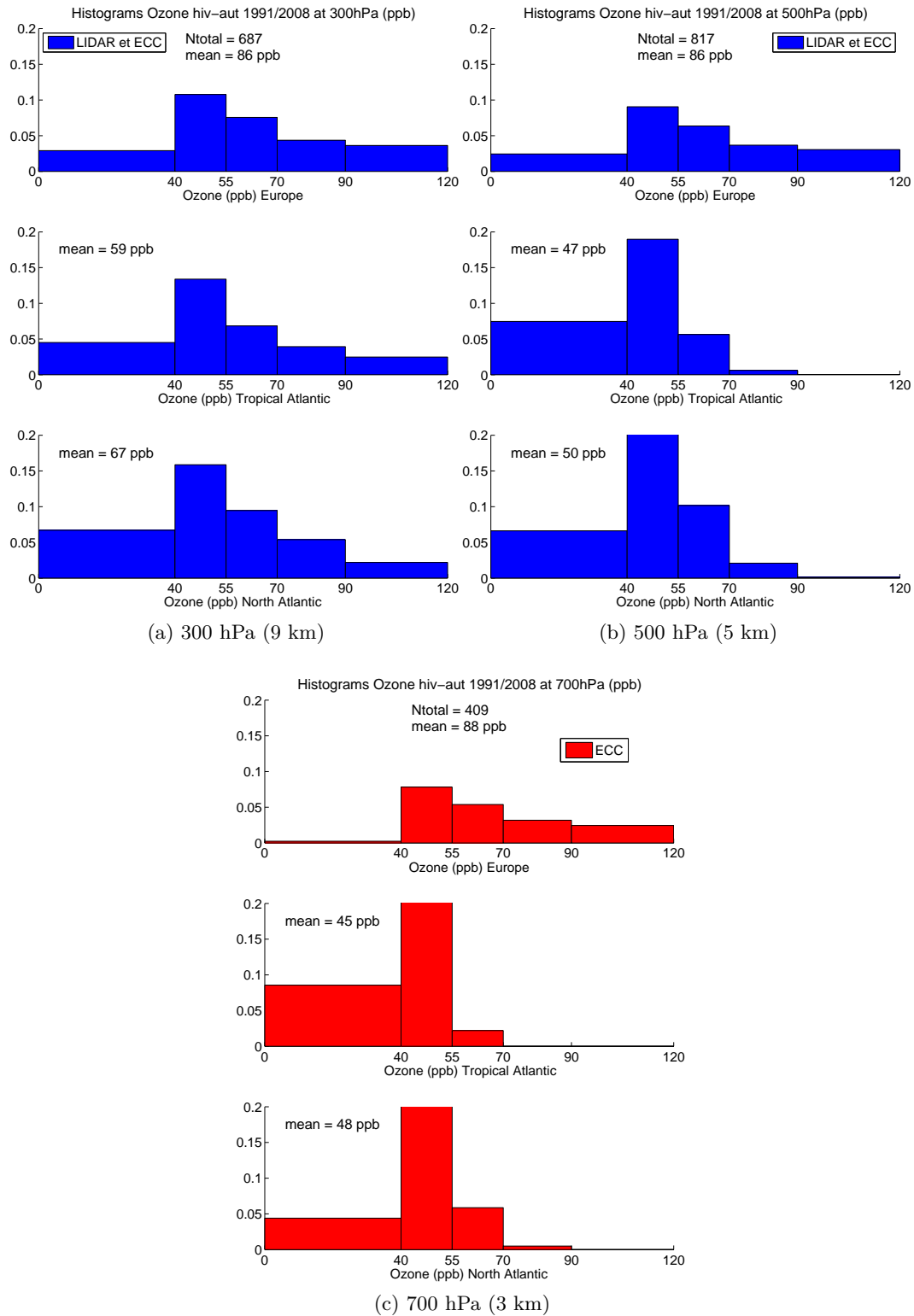


FIGURE 4.3: Histogrammes des valeurs d'ozone reliées aux principales régions qui influence l'OHP (Europe, Atlantique tropical et Atlantique nord) pour la saison automne/hiver et pour la période 1991-2008 (a) à 300 hPa (9 km), (b) à 500 hPa (5 km) et (c) à 700 hPa (3 km). Les histogrammes sont normalisés par le nombre total d'observations ( $N_{total}$ ) pour un niveau et pour les trois régions confondues. La moyenne ( $mean$ ) des valeurs d'ozone par niveau et par région est également reportée sur la figure.

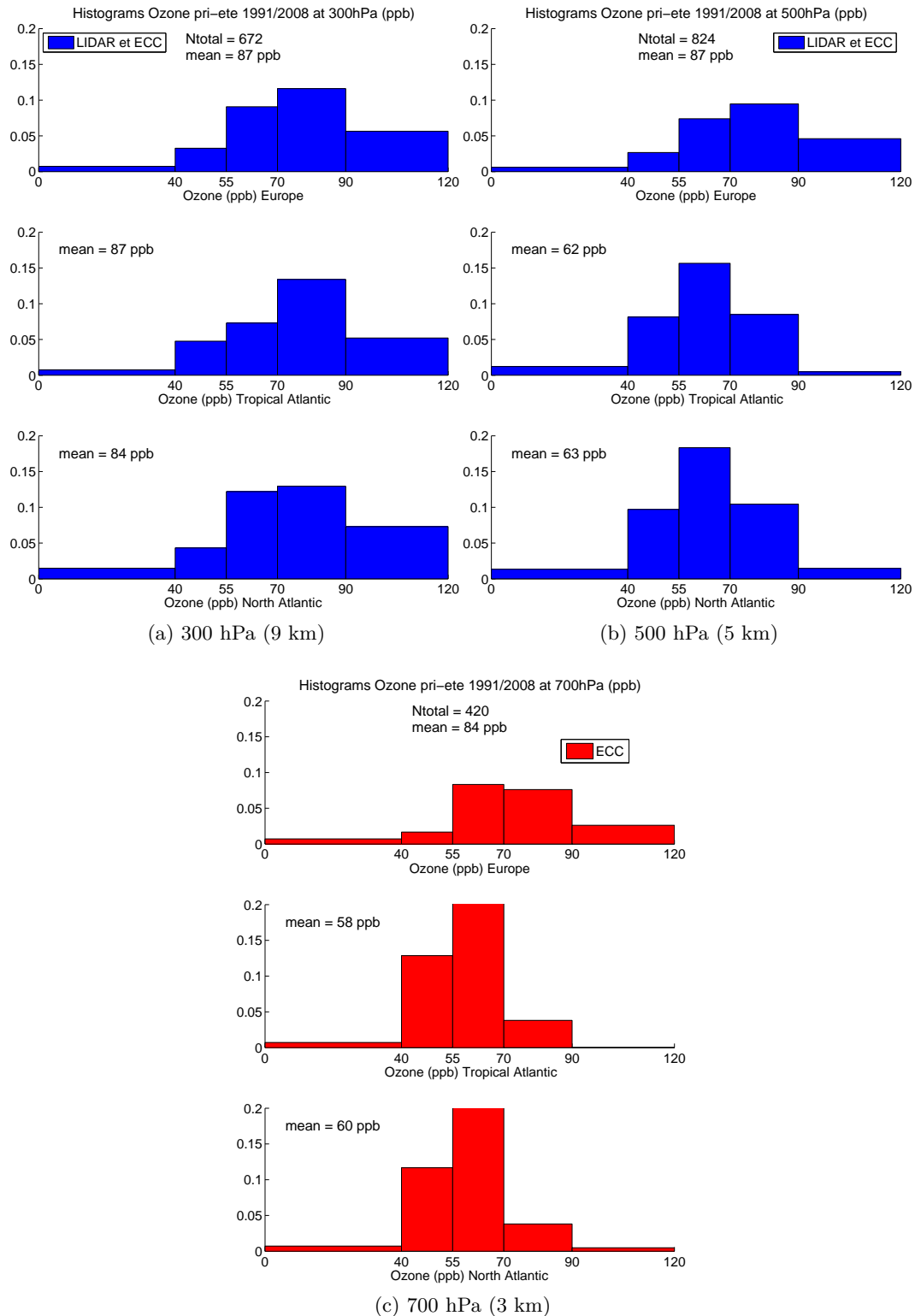


FIGURE 4.4: Histogrammes des valeurs d’ozone reliées aux principales régions qui influence l’OHP (Europe, Atlantique tropical et Atlantique nord) pour la saison printemps/été et pour la période 1991-2008 (a) à 300 hPa (9 km), (b) à 500 hPa (5 km) et (c) à 700 hPa (3 km). Les histogrammes sont normalisés par le nombre total d’observations ( $N_{total}$ ) pour un niveau et pour les trois régions confondues. La moyenne ( $mean$ ) des valeurs d’ozone par niveau et par région est également reportée sur la figure.

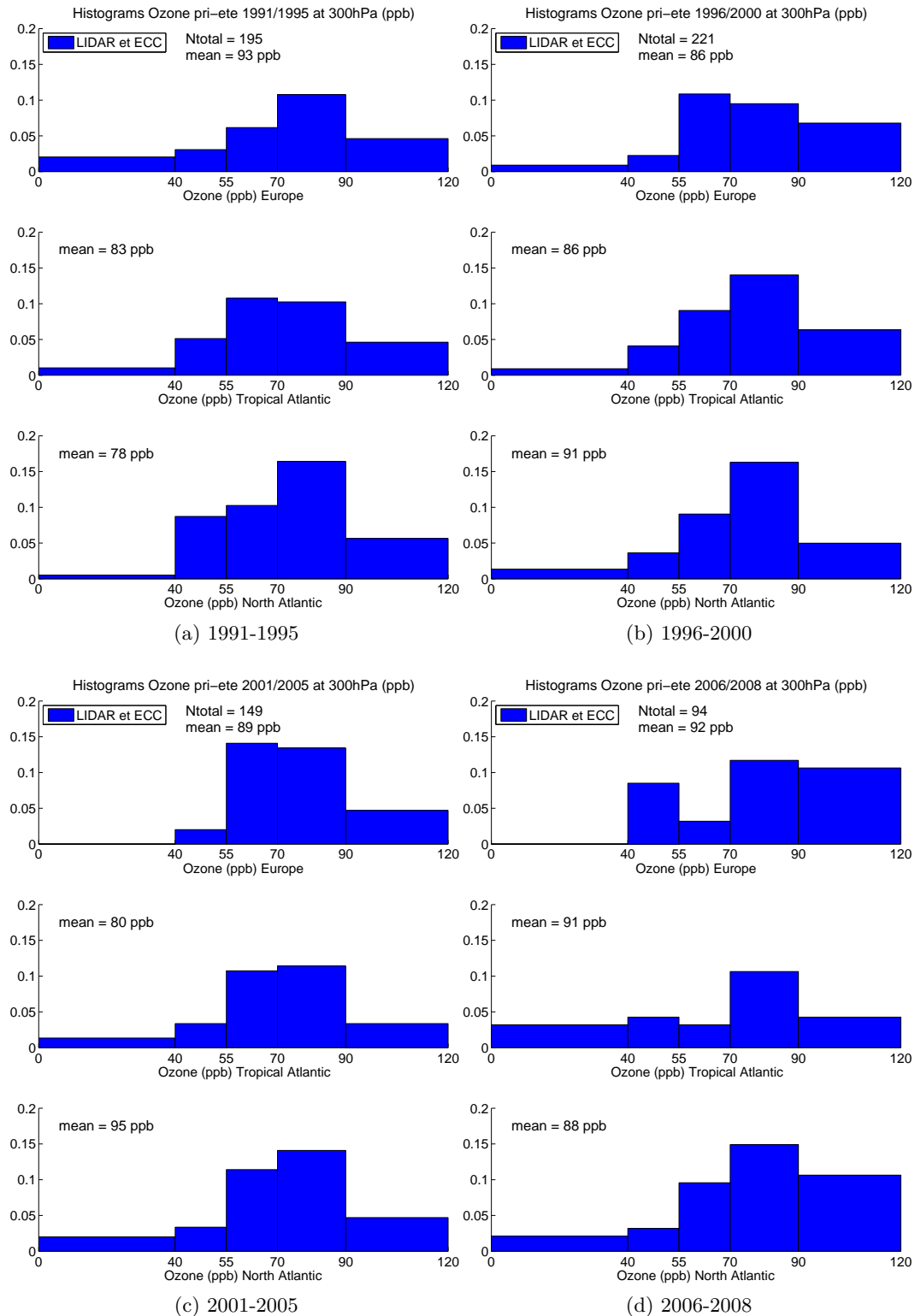


FIGURE 4.5: Histogrammes des valeurs d'ozone reliées aux principales régions qui influence l'OHP (Europe, Atlantique tropical et Atlantique nord) pour la saison printemps/été à 300 hPa (9 km) et pour les périodes (a) 1991-1995, (b) 1996-2000, (c) 2001-2005 et (d) 2006-2008. Les histogrammes sont normalisés par le nombre total d'observations ( $N_{total}$ ) pour un niveau et pour les trois régions confondues. La moyenne ( $mean$ ) des valeurs d'ozone par niveau et par région est également reportée sur la figure.

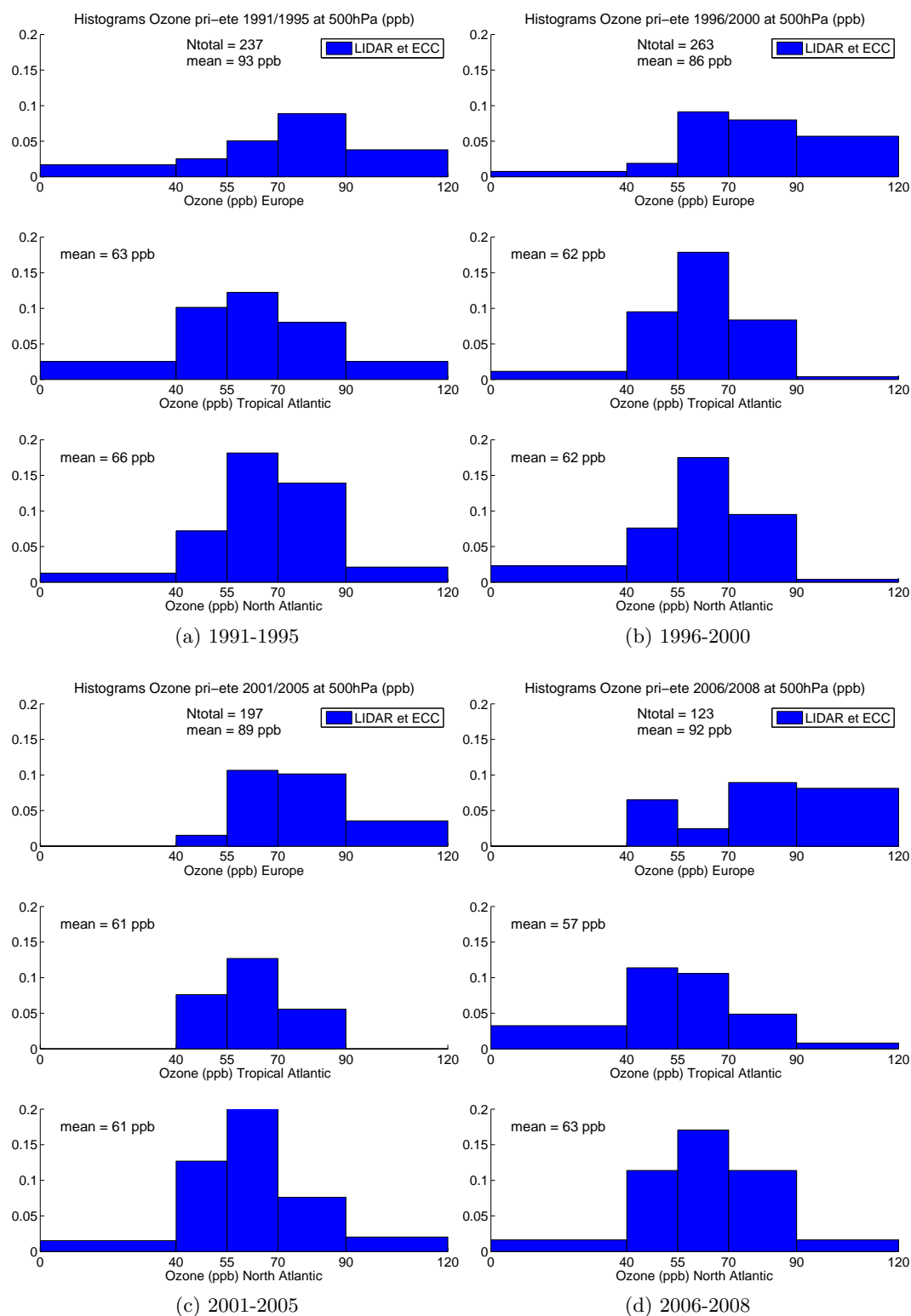


FIGURE 4.6: Histogrammes des valeurs d’ozone reliées aux principales régions qui influence l’OHP (Europe, Atlantique tropical et Atlantique nord) pour la saison printemps/été à 500 hPa (5 km) et pour les périodes (a) 1991-1995, (b) 1996-2000, (c) 2001-2005 et (d) 2006-2008. Les histogrammes sont normalisés par le nombre total d’observations ( $N_{total}$ ) pour un niveau et pour les trois régions confondues. La moyenne ( $mean$ ) des valeurs d’ozone par niveau et par région est également reportée sur la figure.

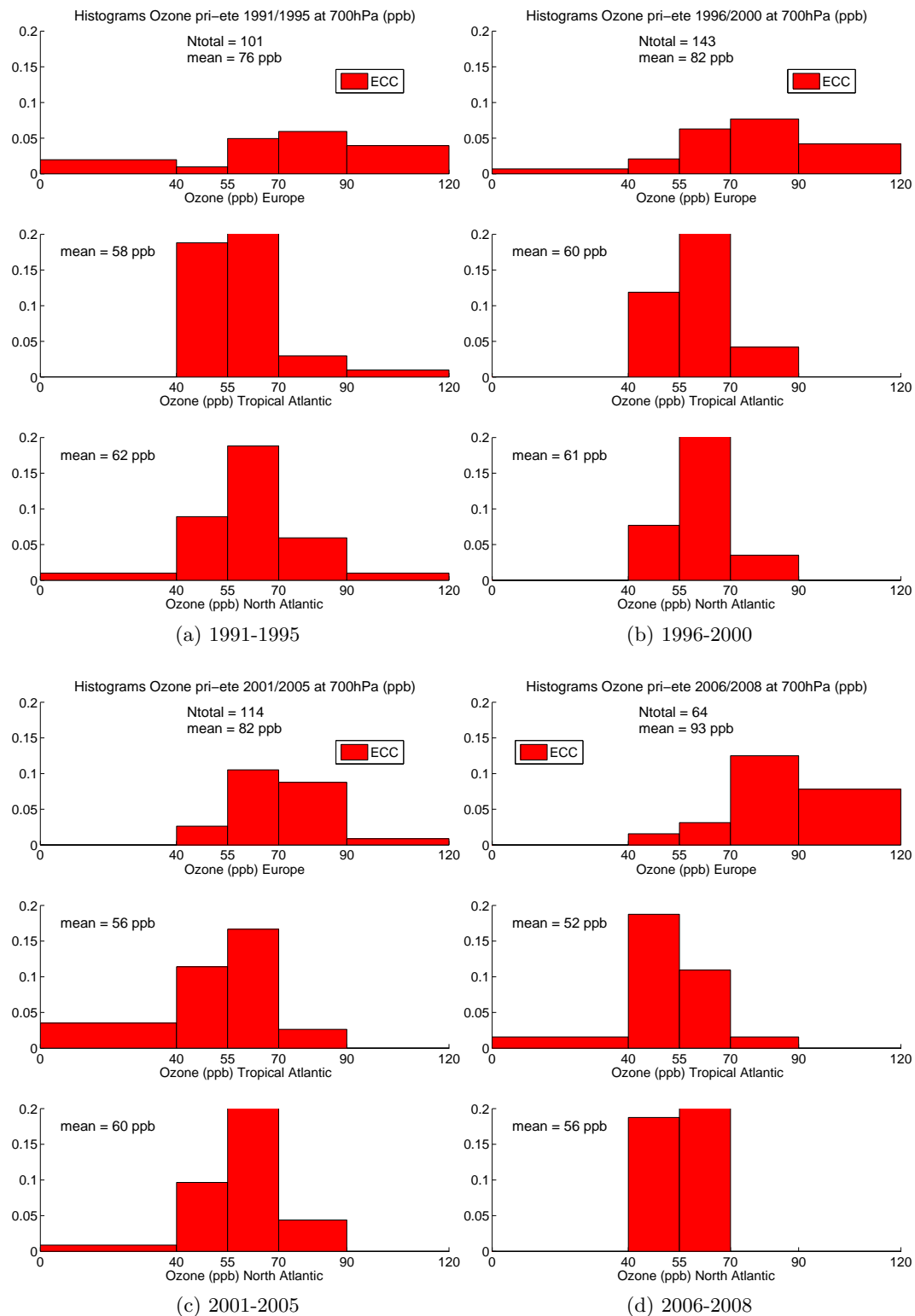


FIGURE 4.7: Histogrammes des valeurs d'ozone reliées aux principales régions qui influence l'OHP (Europe, Atlantique tropical et Atlantique nord) pour la saison printemps/été à 700 hPa (3 km) et pour les périodes (a) 1991-1995, (b) 1996-2000, (c) 2001-2005 et (d) 2006-2008. Les histogrammes sont normalisés par le nombre total d'observations ( $N_{total}$ ) pour un niveau et pour les trois régions confondues. La moyenne ( $mean$ ) des valeurs d'ozone par niveau et par région est également reportée sur la figure.

TABLE 4.2: Table récapitulative des pourcentages de masses d'air provenant des trois intervalles d'altitude :  $< 400$  hPa ( $> 7$  km),  $700$  hPa  $>$  and  $> 400$  hPa ( $< 3$  km)). Ces pourcentages dépendent des périodes (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008) et du niveau de pression du point d'arrivée (500 hPa, 5 km et 700 hPa, 3 km). Ils sont calculés pour les jeux de données lidar et ECC combinés aux saisons printemps et été. Chaque couleur correspond à un groupe d'années liées par des proportions similaires.

Altitude hPa	Periode	$< 400$ hPa %	$700$ hPa $>$ and $> 400$ hPa %	$> 700$ hPa %	N total
		printemps/été	printemps/été	printemps/été	printemps/été
500	1991-1995	$15 \pm 10$	$74 \pm 10$	$10 \pm 10$	301
	1996-2000	$17 \pm 10$	$69 \pm 10$	$14 \pm 10$	300
	2001-2005	$19 \pm 10$	$72 \pm 10$	$9 \pm 10$	224
	2006-2008	$20 \pm 10$	$62 \pm 10$	$17 \pm 10$	184
700	1991-1995	$1 \pm 10$	$54 \pm 10$	$44 \pm 10$	111
	1996-2000	0	$61 \pm 10$	$38 \pm 10$	125
	2001-2005	$7 \pm 10$	$58 \pm 10$	$34 \pm 10$	108
	2006-2008	$5 \pm 10$	$57 \pm 10$	$37 \pm 10$	115

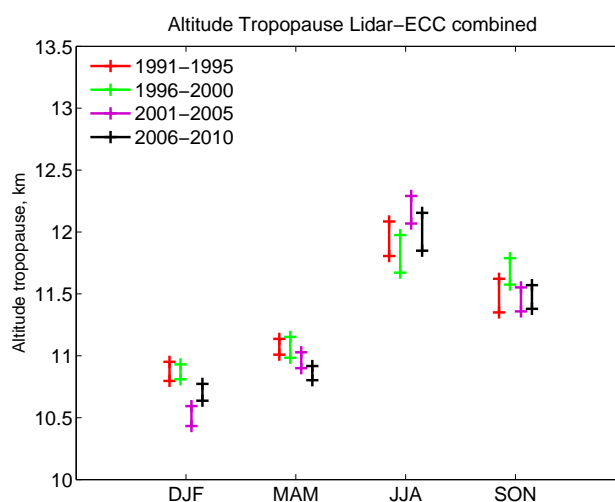


FIGURE 4.8: Variation saisonnière de la hauteur de tropopause (km) pour chaque période et pour les jeux de données lidar et ECC combinés. Les valeurs limites des barres représentées par des croix correspondent à la hauteur de tropopause calculée avec les gradients thermiques  $2^{\circ}\text{C}/\text{km}$  et  $3^{\circ}\text{C}/\text{km}$  sur 2 km d'épaisseur.

## Discussion

### Couche 4-6 km (500 hPa)

Les valeurs d'ozone au printemps/été 2001-2005 et 2006-2010 (Figure 4.1b) sont similaires comme nous pouvions l'attendre grâce à l'analyse du transport horizontal sur les 20 ans (Table 4.1). Mais la similitude des régimes de transport entre ces deux périodes n'explique pas tout car il y a une différence d'apport d'ozone suivant les régions (Figure 4.6). Pour la période 2006-2010, il faut ainsi prendre en compte la possible compensation entre un apport de fortes valeurs d'ozone venant d'Europe et de faibles valeurs liées à l'Atlantique tropical. En été la variabilité inter-annuelle de l'ozone au niveau de cette couche n'est pas trouvée à plus haute altitude, en particulier pour la période 2006-2010. Or, à cette période la moyenne troposphère est davantage influencée par des flux ascendants venant des couches inférieures, par rapport aux autres périodes. Ceci montre le contrôle possible du transport vertical sur la variabilité de l'ozone.

Si l'on s'intéresse maintenant aux années 1990, davantage d'ozone est observé au printemps 1991-1995 par rapport au printemps 1996-2000 car l'indice annuel de NAO est fort et positif en 1991-1995 accompagné d'une plus grande quantité de masses d'air provenant d'Amérique du Nord. Un tel lien entre des augmentations d'ozone et l'indice NAO a été discuté par Pausata et al. (2012) montrant une plus large contribution du transport à longue distance d'ozone et de ses précurseurs en hiver et au printemps.

### Couche 6-8 km (400 hPa)

La variabilité inter-annuelle de l'ozone présente des caractéristiques souvent similaires à ce qui a été mentionné pour le niveau à 5 km malgré une différence notable sur les contrastes entre les périodes 2001-2005 et 2006-2010 en hiver et en été (Figure 4.1a). Les différences de hauteur de tropopause observées en 2001-2005 semblent plus cohérentes avec la variabilité d'ozone. Par ailleurs en hiver/printemps, la hauteur de la tropopause et les concentrations d'ozone diminuent (4 ppb/15 ans) entre 1991 et 2004. Ceci peut s'expliquer par une augmentation des systèmes cycloniques liés à du brassage vertical des masses d'air. Le gradient vertical d'ozone diminue et la diminution d'ozone observée à ces saisons dans les basses couches peut être propagée et détectée à plus haute altitude.



### Couche 2-4 km (700 hPa)

Les valeurs d’ozone des saisons hiver/printemps correspondent à deux groupes d’années (avant et après 2000) (Figure 4.2) retrouvés sur les régimes de transport avec davantage de masses d’air venant d’Atlantique tropical après 2000. Grâce aux histogrammes, on voit qu’au cours des deux dernières périodes où les flux de masses d’air venant d’Atlantique tropical sont plus importants, cette même région présente de plus faibles valeurs d’ozone, par rapport aux deux premières périodes. Cependant, en été, les deux tendances observées, l’une positive dans les années 1990 et l’autre négative au début du XXI<sup>e</sup> siècle, ne peuvent pas être reliées à la variabilité des régimes de transport.

## 4.2.2 Variation temporelle des moyennes annuelles désaisonnalisées

Parce que l’étude des tendances reste difficile à mettre en évidence sur des groupes de quatre années regroupées en saison, il est aussi important d’analyser la tendance sur les 20 ans à l’aide des moyennes annuelles en éliminant la variation saisonnière.

Les trois couches à 7, 5 et 3 km sont également utilisées dans cette étude. Tout comme pour la variabilité saisonnière, les moyennes annuelles à 4-6 km et 6-8 km sont basées sur les données des ECC et du lidar, tandis que seules les mesures des ECC sont utilisées pour les moyennes à 2-4 km. Les tendances sont calculées à partir des anomalies d’ozone, c’est à dire que les moyennes mensuelles sur toute la période considérée (20 ans) ont été ôtées aux valeurs d’ozone. Les incertitudes des moyennes annuelles d’ozone sont équivalentes aux incertitudes sur les saisons et les périodes de quatre-cinq ans.

Les tendances à 5 et 7 km, illustrées par la Figure 4.9, ne sont pas significatives mais on note tout de même un léger signal positif dans la haute troposphère. On observe également de fortes anomalies positives en 1994, 1999 et 2005-2006. En revanche, à 3 km, on trouve une tendance négative significative dans les années 2000 de l’ordre de  $-3 \pm 0.13$  ppb/décennie (Figure 4.10).

La variabilité inter-annuelle d’ozone ne peut pas être expliquée totalement par l’indice NAO annuel ou saisonnier mais les fortes anomalies d’ozone trouvées en 1994, 1999 et 2006 coïncident avec la variabilité de la NAO (Figure 5.16).

Dans l’UTLS, Thouret et al. (2006) ont trouvé une bonne corrélation entre les anomalies positives d’ozone en 1998-1999 et l’indice NAO. En revanche, Simmonds et al. (2004) re-

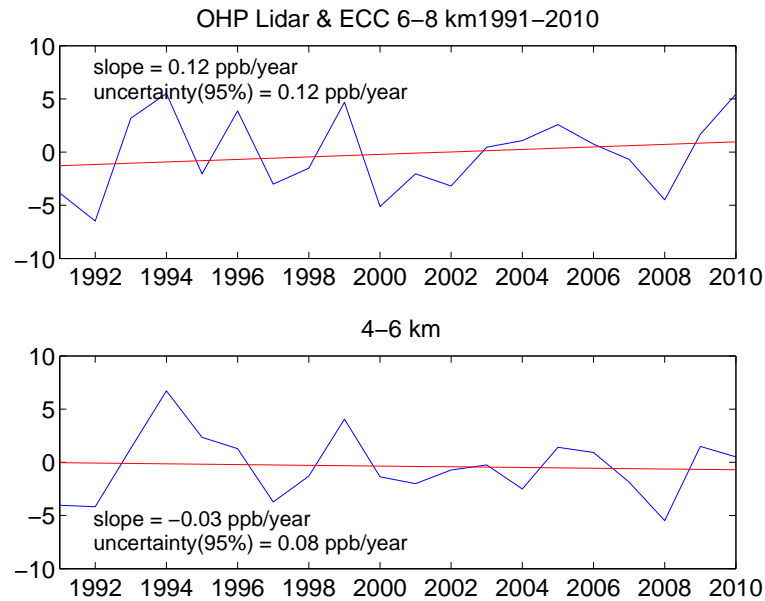


FIGURE 4.9: Tendence des moyennes annuelles des anomalies d'ozone à partir des données lidar et ECC combinées pour les couches 6-8 km (haut) et 4-6 km (bas) de 1991 à 2010. Seules les données ECC sont disponibles depuis 2008. La droite rouge correspond à la régression linéaire. La pente de la droite de régression linéaire (*slope*) et l'incertitude sur la pente avec un intervalle de confiance à 95% (*uncertainty(95%)*) sont reportées sur la figure.

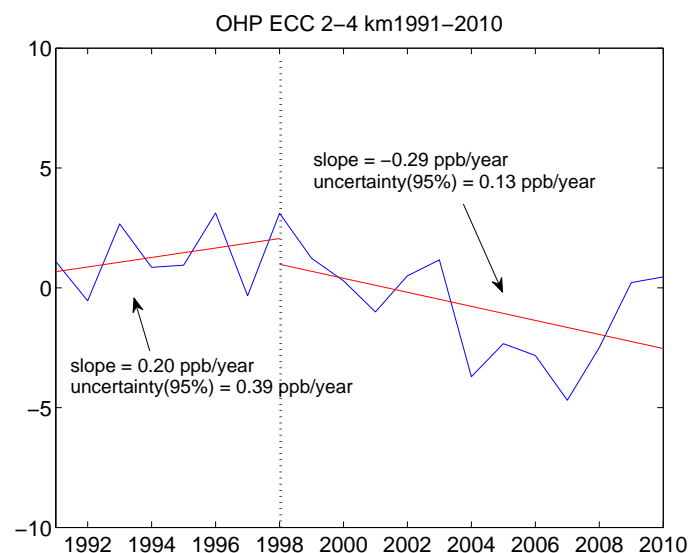


FIGURE 4.10: Tendence des moyennes annuelles des anomalies d'ozone à partir des mesures ECC à 2-4 km de 1991 à 2010. Les droites rouges correspondent aux régressions linéaires. La pente de la droite de régression linéaire (*slope*) et l'incertitude sur la pente avec un intervalle de confiance à 95% (*uncertainty(95%)*) sont reportées sur la figure.

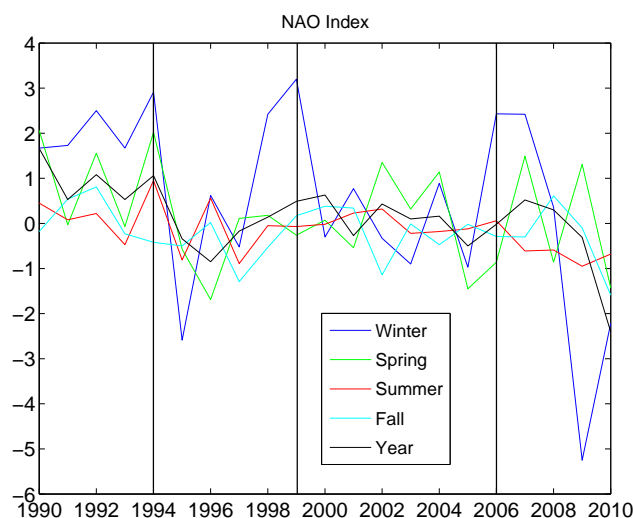


FIGURE 4.11: Indice NAO sur vingt ans. La moyenne annuelle est en noir, puis les moyennes saisonnières sont en bleu pour l'hiver, vert pour le printemps, rouge pour l'été et cyan pour l'automne. Les barres noires verticales correspondent aux forts indices NAO en hiver où sont observées de fortes anomalies positives d'ozone à 7 et 5 km d'altitude, en particulier en 1994 et 1999.

TABLE 4.3: Table récapitulative des tendances d'ozone dans la troposphère libre en fonction de l'altitude entre 1991 et 2010.

Altitude	Tendance
6-8 km	Aucune tendance significative - léger signal positif
4-6 km	Aucune tendance significative
2-4 km	Tendance négative entre 1998 et 2010

lient les fortes valeurs mensuelles d'ozone de 1998-1999 avec une augmentation à grande échelle des feux de biomasses due à un événement El-Nino d'envergure entre 1997 et 1998. A 3 km d'altitude, la tendance à l'OHP de  $-3 \pm 0.13$  ppb/décennie est comparable aux tendances trouvées sur les autres sites alpins d'après l'article de Logan et al. (2012). En effet, ils trouvent des tendances comprises entre  $-2 \pm 1.6$  ppb/décennie et  $-2.5 \pm 1.7$  ppb/décennie à environ 3 km entre 1998 et 2008. En outre, d'après Wilson et al. (2012) qui font l'analyse des données de stations au sol, les tendances de la moyenne, du 5<sup>e</sup> et 95<sup>e</sup> percentiles sont négatives sur respectivement 11 % (moyenne) et 12 % (5<sup>e</sup> et 95<sup>e</sup> percentiles) des sites aux extrémités est et sud-ouest de l'Europe. En revanche, des tendances positives significatives de la moyenne, du 5<sup>e</sup> et du 95<sup>e</sup> percentiles d'ozone de surface sont observées respectivement sur 54 %, 52 % et 45 % des sites au centre et au nord-ouest de l'Europe.

### 4.3 Analyse des tendances dans les basses couches

Pour tenter d'expliquer la tendance négative observée dans la couche située à 3 km, nous avons aussi étudié la variabilité inter-annuelle des profils verticaux saisonniers jusqu'au sol. L'objectif est alors de déterminer si la tendance à 3 km est reliée à un phénomène de transport de grande échelle ou aux tendances locales observées au sol.

#### 4.3.1 Variabilité inter-annuelle de l'ozone dans la couche limite

Nous avons reconstitué les profils d'ozone entre 0 et 4 km par saison et pour chaque période grâce aux mesures des ECC. Au sol, entre 1998 et 2010, nous pouvons aussi utiliser les mesures de l'analyseur sol réalisées en continu dans le temps mais prises, ici, aux jours et heures de lâcher des ECC (Figure 4.12).

On note que le gradient positif moyen d'ozone jusqu'à 2000 m sur toutes les périodes varie entre 10 ppb/km en hiver/printemps et 6 ppb/km en été car les sondes sont lancées à une heure plus proche du maximum d'ozone journalier (10 h TU) et le mélange est plus efficace en été. Pour les années 2000, le gradient au printemps/été est de 3 ppb/km sur toute la couche mais entre le sol et 1200 m, il augmente sensiblement pour ressembler au gradient d'hiver. La zone de gradient positif est très épaisse à la fin des années 2000 par rapport au début de ces années. On note également qu'au printemps et en été, le profil moyen d'ozone lors de la période 2006-2010 est différent des autres profils avec de plus faibles valeurs d'ozone en dessous de 3.5 km en été et de 2.8 km au printemps. Au sol, cette diminution est observée en été mais moins nettement sur la moyenne printanière.

Pour étudier la tendance globale au sol, nous avons aussi étudié la variabilité temporelle des mesures désaisonnalisées. Elles ne sont pas moyennées sur les années car les données de l'analyseur présentent des trous dans le temps, ce qui ne permet pas d'être sûr de la représentativité de toutes les moyennes.

Des tendances significatives de  $-4.8 \pm 1.4$  et  $-3.7 \pm 1.7$  ppb/décennie avec un intervalle de confiance à 95 % sont observées entre 1998 et 2010 par les ECC et l'analyseur respectivement (Figure 4.13). Pour l'analyseur sol, les incertitudes sur la tendance sont calculées en prenant un jour de données sur trois pour parmi le nombre total d'observations pour tenir compte du fait que la formulation de l'erreur sur la tendance suppose des observations indépendantes. Les mesures des ECC moyennées sur 1 km présentent donc la même tendance qu'une observation de surface malgré les gradients verticaux d'ozone présents

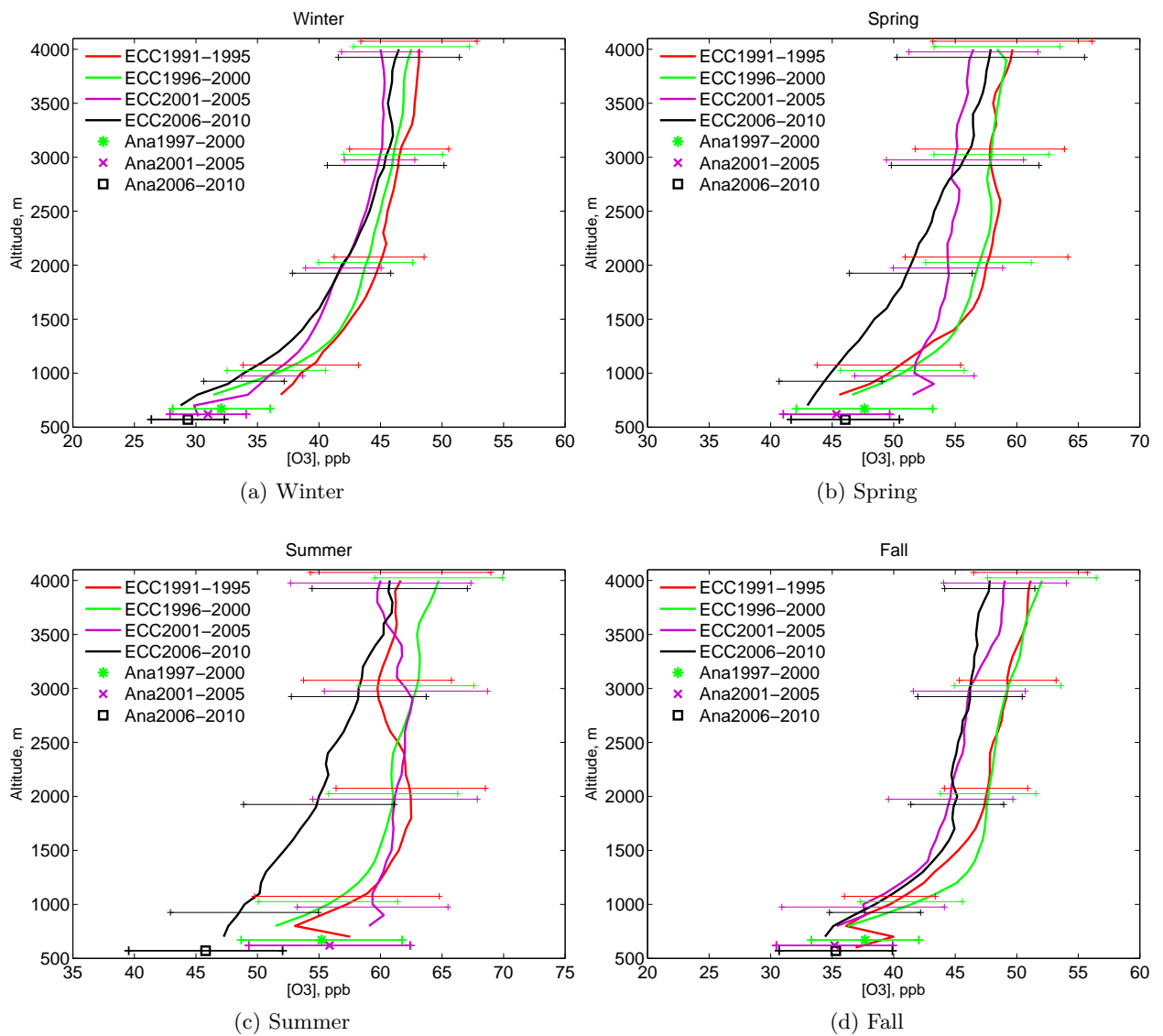


FIGURE 4.12: Profils d'ozone en dessous de 4 km à partir des mesures ECC et valeurs d'ozone de surface à partir des mesures de l'analyseur pour chaque saison et chaque période. Par souci de visibilité, les valeurs moyennes et la dispersion des valeurs pour chaque période ont été décalées de quelques millimètres mais elles ont été calculées aux mêmes altitudes.

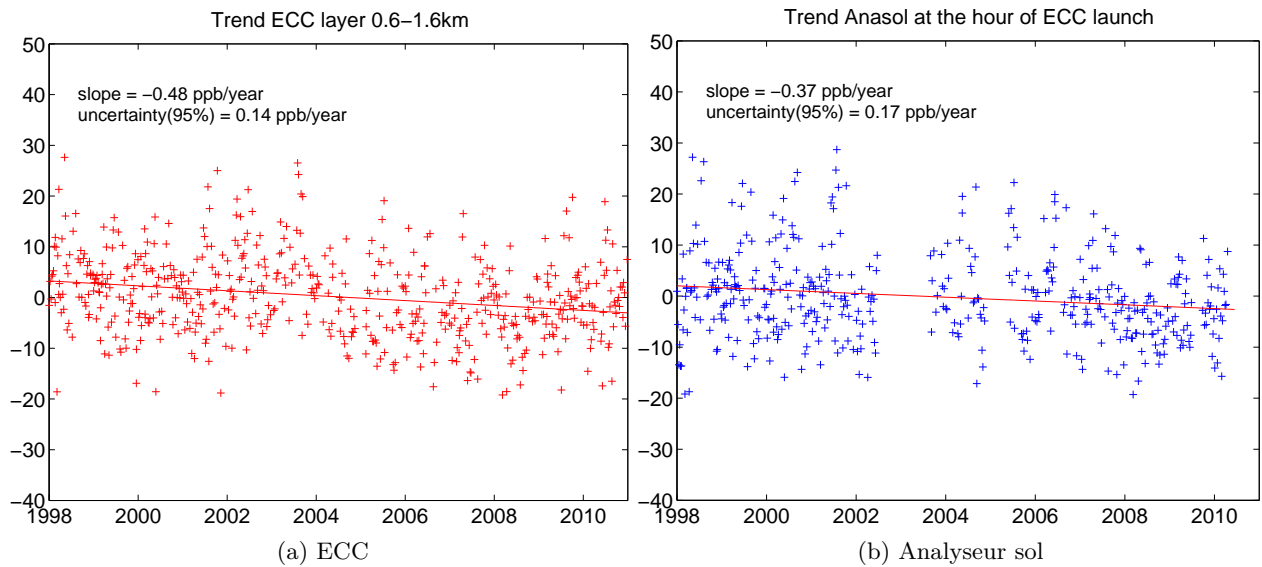


FIGURE 4.13: Tendence d'ozone (a) à partir des mesures ECC entre 0.6 et 1.6 km et (b) à partir des mesures de l'analyseur sol aux jours et heures de lâcher des ECC depuis 1998. La droite rouge correspond à la régression linéaire. La pente de la droite de régression linéaire (*slope*) et l'incertitude sur la pente avec un intervalle de confiance à 95% (*uncertainty(95%)*) sont reportées sur la figure.

dans cette couche. Par ailleurs, si toutes les mesures de l'analyseur ozone étaient prises en compte, nous trouverions toujours une tendance négative mais avec une plus faible valeur de l'ordre de  $-2.0 \pm 0.9$  ppb/décennie (Figure 4.14). Il est donc nécessaire d'augmenter le nombre de sondages ECC par semaine ou bien d'améliorer les données du lidar près du sol pour mieux estimer la variabilité de l'ozone dans les basses couches. Par ailleurs, sur les Figures 4.14b et 4.14c, on observe que les valeurs minimales (nuit) pilotent davantage la tendance négative au sol. Le rôle de la destruction nocturne d'ozone dans la diminution d'ozone pour ces dix dernières années est non négligeable.

En résumé, la tendance négative détectée à 3 km est également observée au sol mais nous avons vu que, pour la dernière période 2006-2010, le profil d'été montrait un changement de la forme du profil vertical entre ces deux niveaux. En conséquence, la prochaine étape de notre étude est de prendre en compte la variabilité de la hauteur de la couche de mélange.

### 4.3.2 Etude de la hauteur de la couche de mélange

Plusieurs méthodes existent pour déterminer la hauteur de la couche de mélange (Seidel et al., 2010) dont les gradients d'humidité spécifique ( $q$ ) et de température potentielle ( $\theta$ )

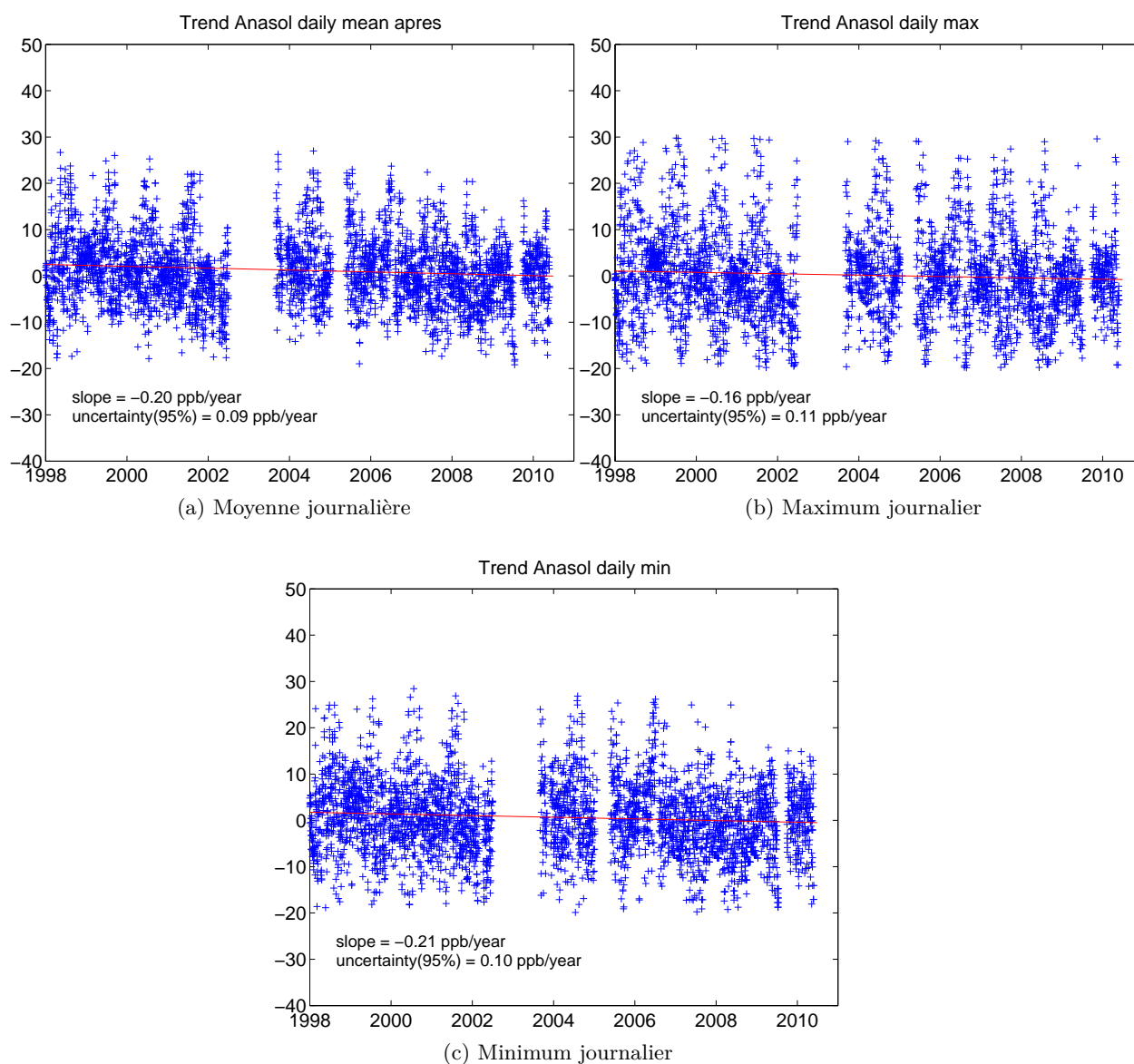


FIGURE 4.14: Tendances d’ozone à partir des données de l’analyseur sol depuis 1998 avec (a) les valeurs moyennes, (b) les valeurs maximales, (c) les valeurs minimales journalières. La droite rouge correspond à la régression linéaire. La pente de la droite de régression linéaire (*slope*) et l’incertitude sur la pente avec un intervalle de confiance à 95% (*uncertainty(95%)*) sont reportées sur la figure.

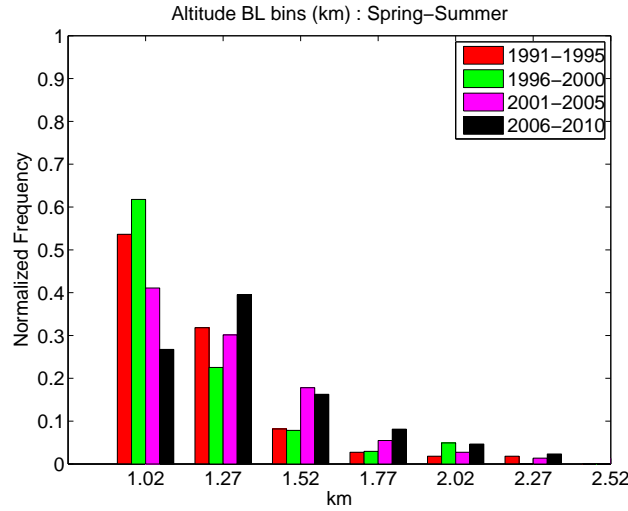


FIGURE 4.15: Histogramme normalisé de la hauteur de la couche de mélange en km par période et pour les saisons printemps/été. Les boîtes ont été choisies de façon à être cohérentes avec l'intervalle des incertitudes dû à la méthode de calcul.

que nous avons utilisés.

Nous avons défini un seuil pour chaque paramètre :

- $\frac{\partial q}{\partial z} < -0.8$  g/kg dans une couche de 100 m
- $\frac{\partial \theta}{\partial z} > 6.10^{-3}$  K/km dans une couche de 100 m

Nous cherchons l'altitude pour laquelle les deux critères concordent et nous définissons la hauteur de la couche de mélange à partir de cette valeur. Si la couche de mélange n'apparaît pas clairement sur les deux profils à la fois, nous cherchons une zone d'altitude de fort gradient d'humidité. Ensuite, si l'altitude correspondant au critère sur la température potentielle se situe dans cet intervalle, nous définissons la hauteur de la couche de mélange comme l'altitude centrale de l'intervalle. Si ce n'est pas le cas, la hauteur de la couche de mélange est alors définie comme la limite haute de cet intervalle.

La Figure 4.15 représente l'histogramme normalisé de la hauteur de la couche de mélange en km pour chaque période et pour les saisons printemps/été. Les boîtes ont été choisies avec un intervalle de 250 m pour être cohérent avec l'incertitude sur le calcul de la hauteur de la couche de mélange qui est d'environ 100 m. Les valeurs de la hauteur de la couche de mélange sont plus élevées pour la dernière période. Ceci est observé sur les valeurs médianes mais également sur la queue de la distribution avec des occurrences plus élevées pour des valeurs autour de 2 km.

Ainsi, les concentrations d'ozone décroissantes à 3 km dans les années 2000 peuvent être



reliées à l'augmentation de la hauteur de la couche de mélange. Ce résultat peut être rapproché de celui de la section précédente montrant l'augmentation des régimes de flux de sud et une fréquence plus grande des faibles valeurs d'ozone pour ces régimes dans les années 2000. En effet, des hauteurs de couche limite plus élevées peuvent être détectées pour ces régimes de transport car ils sont également davantage associés à de la subsidence.

## 4.4 Conclusion

Combiner les deux jeux de données permet d'améliorer considérablement l'étude de la variabilité inter-annuelle et saisonnière de l'ozone à l'OHP.

Les principaux résultats que nous avons trouvés portent tout d'abord sur un lien bien établi entre la variabilité du transport, celle des concentrations d'ozone à 7 et 5 km, la variation de la NAO et celle de la hauteur de la tropopause mais aucune tendance significative n'a été détectée. À 5 km, les moyennes des périodes 2001-2005 et 2006-2010 sont similaires au printemps et en été et s'expliquent par l'analyse du transport. Toutefois, la similitude entre les régimes de transport n'est pas la seule explication car nous avons observé des différences d'apport d'ozone selon les régions. Pour analyser la variabilité des moyennes saisonnières, il faut donc tenir compte à la fois de la fréquence des régimes de transport mais aussi de la possible compensation des différents apports d'ozone en fonction de ces régimes.

À 3 km, une tendance négative est observée en été après les années 2000. Cette tendance semble être pilotée par un apport de plus faibles valeurs d'ozone par les masses d'air venant du sud de l'Europe, par ailleurs associé à l'augmentation de l'importance de ce flux de sud. Cette tendance négative entre 1998 et 2010 est également observée près du sol et elle est comparable aux tendances trouvées dans d'autres sites alpins (Logan et al., 2012). En revanche, ce n'est pas le cas dans toute l'Europe (Wilson et al., 2012). L'étude de la hauteur de la couche de mélange mesurée à partir des profils d'humidité spécifique et de température potentielle a révélé une augmentation pour la dernière période 2006-2010 qui explique l'évolution du gradient d'ozone entre 0 et 2 km. Ainsi les concentrations d'ozone décroissantes à 3 km peuvent être liées à l'évolution des concentrations en surface plutôt qu'aux tendances dans la troposphère libre.



## Chapitre 5

# Analyse multivariables de la variabilité inter-annuelle

### 5.1 Introduction

Le chapitre précédent a porté sur l'étude du lien entre la variabilité du transport et celle de l'ozone à l'OHP à partir de l'origine des masses d'air et de l'apport d'ozone qui leur est attribué. Le présent chapitre approfondit l'étude des caractéristiques des masses d'air arrivant à l'OHP en combinant l'ozone avec d'autres paramètres tels que l'humidité spécifique, la vorticité potentielle (PV) et les aérosols. Cette étude est une étape préliminaire qui a pour but de préparer une analyse statistique multivariables plus poussée en essayant d'évaluer si la variabilité de l'ozone peut être expliquée par celle des autres paramètres.

La méthodologie et la base de données utilisées pour ces nouveaux paramètres sont présentées dans une première partie. La dépendance entre ozone, humidité spécifique et PV est étudiée sur la période 1991-2010 en utilisant, pour l'humidité spécifique, à la fois la variabilité locale et celle observée le long de la trajectoire des masses d'air. L'ozone et les aérosols sont comparés sur une plus courte période de 2006 à 2008 pour évaluer la dépendance entre l'ozone et ce paramètre à partir des observations du satellite CALIPSO (Cloud Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations). La variabilité inter-annuelle sur vingt ans des corrélations ozone, humidité spécifique et PV fait l'objet de la dernière partie.

## 5.2 Méthodologie et base de données des variables utilisées pour l'analyse

### 5.2.1 Humidité spécifique et vorticité potentielle

Des mesures d'humidité spécifique sont disponibles pour les jours de mesures de l'ozone par les ECC (1991-2010) à l'OHP. Pour les mesures lidar (1991-2009), sont utilisées les données des radiosondes de Nîmes. La comparaison entre l'humidité spécifique mesurée à l'OHP et à Nîmes à 12 h, pour les jours d'observations ballon, permet de discuter la pertinence de l'utilisation des mesures d'humidité spécifique de Nîmes pour les mesures lidar. Les diagrammes de dispersion sont reportées sur la Figure 5.1 pour les trois niveaux d'altitude 6-8 km, 4-6 km et 2-4 km, ainsi que pour une couche de 1 km près du sol à 0.6-1.6 km d'altitude. La couche près du sol est également étudiée car nous avons vu un lien entre les variations d'ozone à 3 km et au sol, et nous voudrions savoir si cela peut être observé sur les relations ozone/humidité spécifique. Les diagrammes de dispersion montrent qu'il n'y a pas de biais systématique pour les quatre niveaux malgré une certaine dispersion entre les deux. Près du sol, le coefficient de corrélation est le plus élevé (78%). Dans la troposphère libre, une dispersion autour de la première bissectrice illustre la variabilité des contrastes OHP/Nîmes. Ceci n'induit pas de biais sur des moyennes d'un grand nombre d'observations (moyenne annuelle ou quinquennale). Par ailleurs, la dispersion observée est beaucoup plus faible que celle obtenue avec la variabilité des teneurs en vapeur d'eau lors du déplacement des masses d'air, que l'on étudiera dans la suite du chapitre et qui est représentée par la Figure 5.3, sauf peut-être pour les masses d'air les plus sèches ( $Q < 300$  ppmM). Afin de tenir compte de la grande variabilité de la vapeur d'eau en fonction de l'altitude, nous utiliserons en général le logarithme de base 10 ( $\log_{10}(Q)$ ) pour les comparaisons avec les variations d'ozone.

Le modèle de trajectoire FLEXTRA (Stohl and Koffi, 1998) est utilisé dans notre étude pour calculer des rétro-trajectoires de trois jours pour trois niveaux (400, 500 et 700 hPa) afin qu'elles soient reliées aux données d'ozone à l'OHP (6-8, 4-6 et 2-4 km). Ce modèle est initialisé avec les champs de vent de la version ERA-Interim de l'ECMWF dont la résolution horizontale est de  $1^\circ \times 1^\circ$  et la résolution verticale est définie par 37 niveaux du modèle. FLEXTRA calcule aussi l'humidité spécifique et la vorticité potentielle isentrope (PV) (Equation 5.1), conservée lors d'un mouvement adiabatique, le

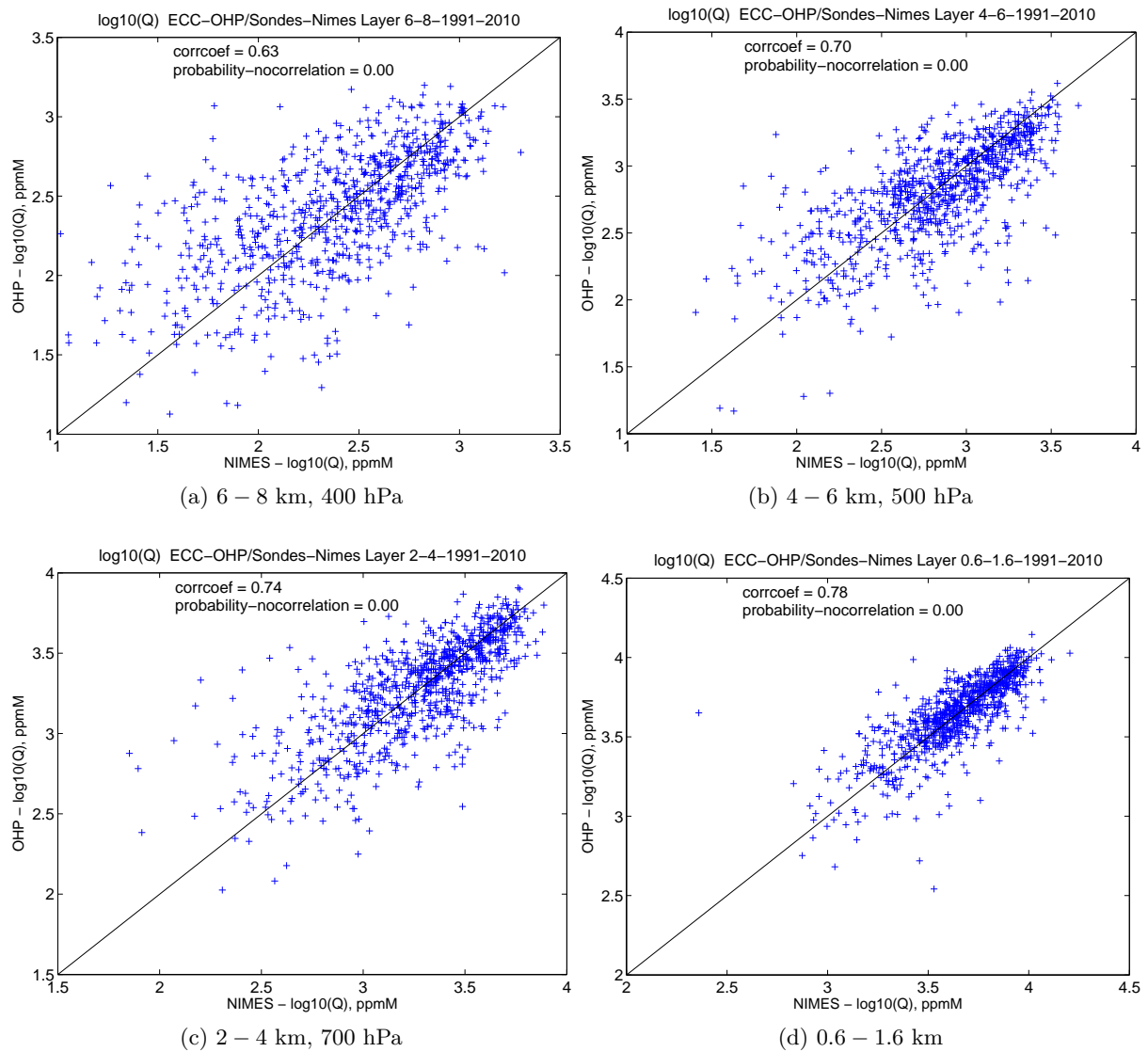


FIGURE 5.1: Comparaison entre l'humidité spécifique mesurée à l'OHP et à Nîmes à 12 h pour les trois couches de 2 km d'épaisseur (a) à 6-8, (b) à 4-6, (c) à 2-4 d'altitude et pour la couche au sol de 1 km d'épaisseur (d) à 0.6-1.6 km d'altitude. L'humidité spécifique est exprimée en ppmM et ce qui est représenté sur la figure est plus précisément le logarithme de base 10 de l'humidité spécifique afin de tenir compte de la grande variabilité des teneurs en vapeur d'eau. Les coefficients de corrélation *corrcoef* et la probabilité de non corrélation *probability-nocorrelation* sont indiqués sur les figures.

long de ces trajectoires. La PV s'exprime en unité de vorticité potentielle (PVu) ( $1 \text{ PVu} = 10^6 \text{ K.kg}^{-1}.\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).

$$PV = -g\eta_{\Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial P} \quad (5.1)$$

où

$g$  est l'accélération dû à la pesanteur,

$\eta_{\Theta} = \zeta_{\Theta} + f$  avec  $\zeta_{\Theta}$  la vorticité potentielle relative sur une surface isentrope et  $f$  le paramètre de coriolis,

$\Theta$  est la température potentielle,

$P$  est la pression.

La PV pourra ainsi être utilisée pour définir le caractère stratosphérique des masses d'air. Dans cette étude, nous avons choisi d'utiliser la valeur maximale de la PV détectée sur 48 h pour caractériser l'influence d'une intrusion d'ozone sur les concentrations observées.

Les données d'humidité spécifique et de vorticité potentielle calculées jusqu'en 2009 sont ainsi disponibles pour être comparées aux données d'ozone des ECC et du lidar.

Les analyses ERA-Interim du modèle FLEXTRA présente une bonne corrélation variant entre 77% et 86% suivant l'altitude avec les mesures à l'OHP (Figure 5.2). Ce bon accord nous permet de considérer les mesures d'humidité de l'OHP comme faiblement biaisé par rapport aux analyses du modèle. Lorsque l'on compare l'humidité spécifique calculée par FLEXTRA moyennée le long de la trajectoire et calculée à l'OHP dans Era-Interim aux trois niveaux 400 hPa (7 km), 500 hPa (5 km) et 700 hPa (3 km) (Figure 5.3), on observe une corrélation de 65%, 71% et 84% respectivement suivant les altitudes. Les écarts à la première bissectrice nous renseignent sur les processus de transport. A 400 hPa et 500 hPa, la fréquence des masses d'air plus humides avant d'arriver à l'OHP est non négligeable. Ce phénomène traduit le rôle de la fréquence des ascendances. A 700 hPa, la fréquence de ces masses d'air diminue par rapport à 400 hPa et 500 hPa et elle devient plus faible que la fréquence des masses d'air plus sèches avant d'arriver à l'OHP, ce qui traduit le rôle accru du transport à partir des plus hautes couches de la troposphère. Ces résultats sont cohérents avec ceux trouvés précédemment dans le Chapitre 3 à partir des calculs trajectographiques. L'humidité spécifique calculée par FLEXTRA est donc un paramètre supplémentaire qui complète la connaissance de la position des trajectoires pour rendre compte des caractéristiques des masses d'air.

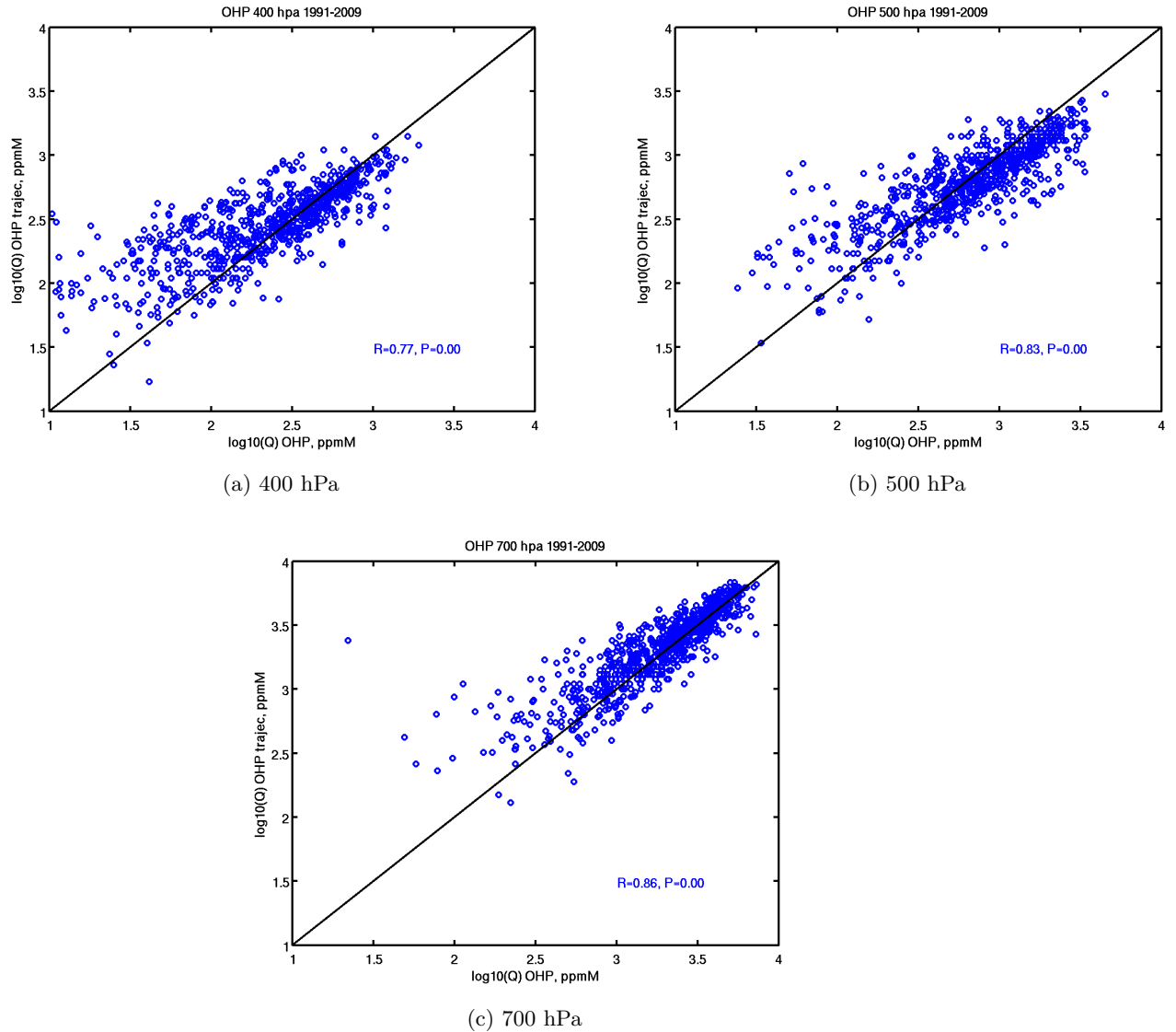


FIGURE 5.2: Diagramme de dispersion entre l'humidité spécifique à l'OHP calculée par Flextra ( $\log_{10}(Q)$  OHP trajec) et mesurée par le lidar et les ECC ( $\log_{10}(Q)$  OHP) (a) à 400 hPa, (b) à 500 hPa, (c) à 700 hPa. L'humidité spécifique est exprimée en ppmM et ce qui est représenté sur la figure est plus précisément le logarithme de base 10 de l'humidité spécifique afin de tenir compte de la grande variabilité des teneurs en vapeur d'eau. Les coefficients de corrélation  $R$  et la probabilité de non corrélation  $P$  sont indiqués sur les figures.

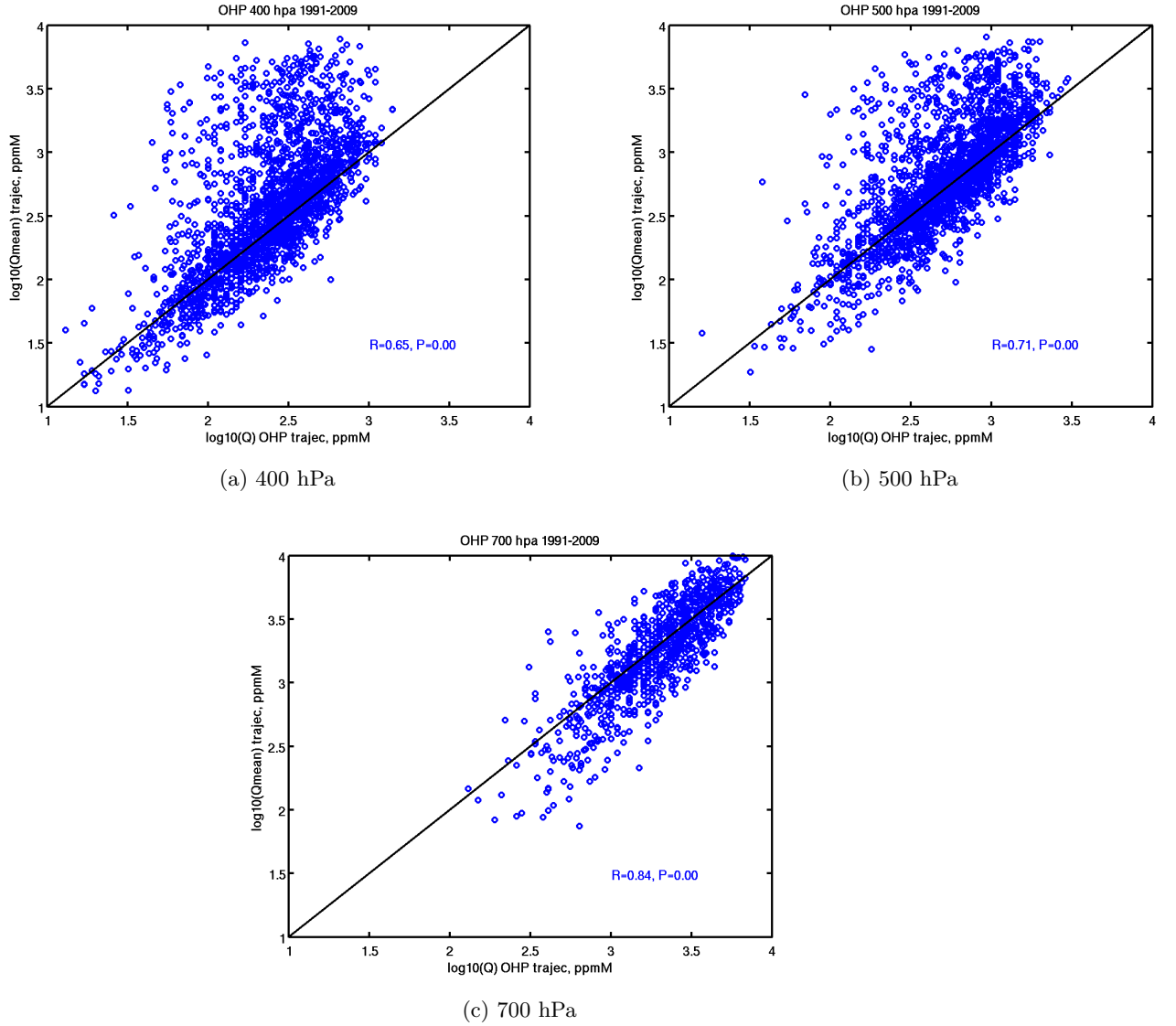


FIGURE 5.3: Diagramme de dispersion entre l'humidité spécifique moyenne le long de la trajectoire de 3 jours et celle à l'OHP, toutes deux calculées par le modèle FLEXTRA (a) à 400 hPa, (b) à 500 hPa, (c) à 700 hPa. L'humidité spécifique est exprimée en ppmM et ce qui est représenté sur la figure est plus précisément le logarithme de base 10 de l'humidité spécifique afin de tenir compte de la grande variabilité des teneurs en vapeur d'eau. Les coefficients de corrélation  $R$  et la probabilité de non corrélation  $P$  sont indiqués sur les figures.



### 5.2.2 Aérosols

Pour notre étude, ce sont les produits de niveau 2 des mesures du lidar CALIOP (Cloud-Aerosol LIdar with Orthogonal Polarization) à bord du satellite CALIPSO de l'A-train que nous utilisons. Les mesures sont disponibles depuis juin 2006. Le rapport de diffusion  $R'$  (Equation 5.2) à la longueur d'onde 532 nm est choisi pour rendre compte de l'intensité des couches d'aérosols détectées, au lieu du coefficient de rétrodiffusion atténué (Equation 5.4) car il est plus sensible. Il permet de s'affranchir de l'absorption ou de la diffusion par les molécules. Sa variabilité dépend à la fois de la taille, du nombre et de l'indice de réfraction (nature) des particules. Un fort rapport de diffusion est surtout relié à de grandes tailles et à un grand nombre de particules.

$R'$  est défini comme le rapport entre le coefficient de rétrodiffusion atténué (Equation 5.4) et le coefficient de diffusion Rayleigh atténué (Equation 5.5) calculé à partir d'un modèle de densité moléculaire et des profils d'ozone stratosphérique à partir des données météorologiques du Met Manager (Met Manager Algorithm Theoretical Basis Document, <http://ccplot.org/doc/>).

$$R'(z) = \frac{\beta'_{Total}(z)}{\beta_m(z).T_m^2(z).T_{O_3}^2(z)} = R(z).T_p^2(z) \quad (5.2)$$

avec

$$R(z) = 1 + \frac{\beta_p(z)}{\beta_m(z)} \quad (5.3)$$

et

$$\beta'_{Total}(z) = \beta'_{\parallel}(z) + \beta'_{\perp}(z) = (\beta_p(z) + \beta_m(z)).T_p^2(z).T_m^2(z).T_{O_3}^2(z) \quad (5.4)$$

où

$\beta_i$  avec  $i = p$  pour particules (aérosols) et  $i = m$  pour molécules (Rayleigh) sont les coefficients de rétrodiffusion,

$T_i^2$  sont les transmittances aller et retour dues à la diffusion où à l'absorption du signal lidar au cours du chemin optique entre le lidar et le milieu sondé,

$\beta'_j$  avec  $j = Total, \parallel$  et  $\perp$  sont les coefficients de rétrodiffusion atténués total, de polarisation parallèle et de polarisation perpendiculaire. Ils correspondent aux coefficients de rétrodiffusion corrigés de l'atténuation du signal lidar (Transmittances) par l'ozone stratosphérique, les molécules et les particules.

Pour la majeure partie des cas étudiés,  $T_p^2$  est supérieur à 0.9 et nous pourrions utiliser  $R$

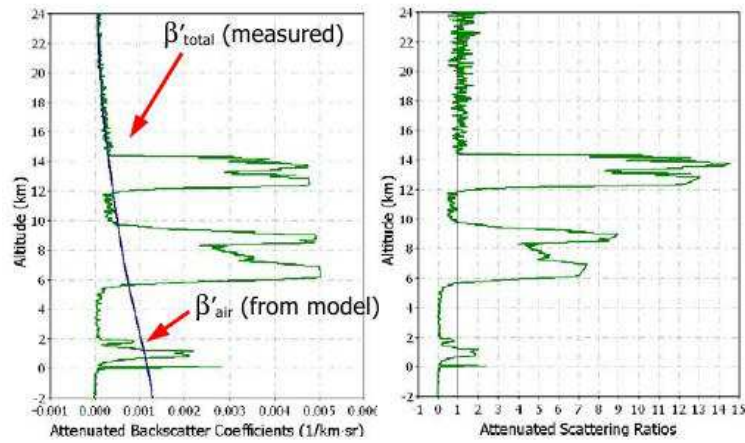


FIGURE 5.4: Profils des coefficients de rétrodiffusion atténué total mesuré et Rayleigh calculé (à gauche), et profil du rapport de diffusion atténué (à droite).

comme une bonne approximation du rapport de diffusion.

La Figure 5.4 montre le profil des coefficients de rétrodiffusion atténués (aérosol, Rayleigh) et du rapport de diffusion. Les produits de niveau 2 de CALIOP nous donnent directement les coefficients de diffusion atténués intégrés dans les couches d'aérosol détectées (Equation 5.5). Pour remonter au rapport de diffusion, il suffit de normaliser par le coefficient de rétrodiffusion Rayleigh intégré dans la couche.

$$\gamma'_{feature}(z) = \int_{top}^{base} \beta_p(r) \cdot T_p^2(r) dr \quad (5.5)$$

Lorsqu'une couche d'aérosols est détectée, le type d'aérosol est également donné par les produits opérationnels de CALIOP à l'aide du coefficient de rétrodiffusion atténué moyen, du rapport de dépolarisation, de la latitude et du type de surface (Figure 5.5). La dépolarisation rend compte du changement de la polarisation de l'onde lumineuse au cours de sa trajectoire aller/retour entre l'instrument et la particule détectée. Pour notre étude, nous distinguerons les aérosols pour des masses d'air peu chargées en polluants gazeux (poussières désertiques, aérosols maritimes, continentaux) de ceux pour des masses d'air polluées (poussières de pollution, aérosols continentaux de pollution, fumées). La différenciation entre les poussières (forte dépolarisation) et tous les autres types d'aérosol (faible dépolarisation) sera également utilisée. Lorsqu'aucune couche d'aérosol n'est détectée, il est important de savoir si c'est parce qu'il n'y a pas eu de mesure (nuage opaque sur le chemin optique) ou bien s'il s'agit d'un cas de ciel clair vrai. Pour cela, nous avons utilisé les informations sur l'opacité et la position des couches de nuages opaques données dans

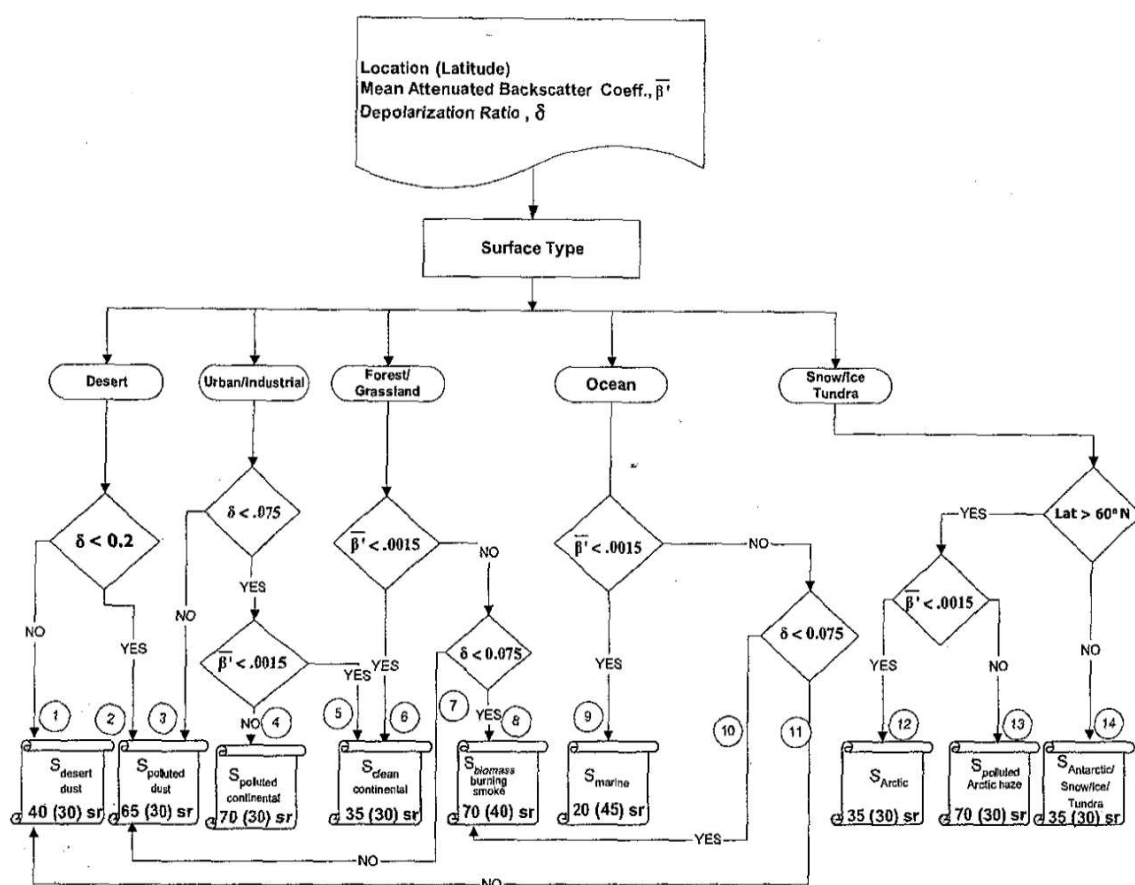


FIGURE 5.5: Diagramme des types d'aérosols déterminés en fonction de la dépolariation, du coefficient moyen de rétrodiffusion atténué et du type de surface. Les valeurs dans les cases de sélection sont les rapports extinction/rétrodiffusion à 532 nm et entre parenthèses à 1064 nm.

les produits de niveau 2. Lorsque l'opacité est inférieure à 1, la détection d'aérosols est possible et l'absence de couche détectée nous permet de considérer la masses d'air comme "claire".

L'objectif est de comparer l'ozone mesuré à l'OHP avec les mesures d'aérosols par CALIOP. Les colocalisations avec l'OHP sont peu nombreuses, on a donc développé une méthodologie pour accroître la base de données. Des traces CALIPSO supplémentaires sont sélectionnées grâce aux calculs de rétro-trajectoires sur 48 h maximum. Ces rétro-trajectoires sont celles utilisées dans les Chapitre 3 et 4 à 300 hPa (9 km), à 500 hPa (5 km) et à 700 hPa (3 km). Lorsque le point de la trajectoire le plus proche de l'OHP est à proximité d'une trace CALIPSO, cette dernière est sélectionnée. Les critères de proximité sont donnés en distance ( $\leq 300$  km) et en temps ( $\leq 2$  h). La Figure 5.6 illustre la distribution spatiale des traces CALIPSO sélectionnées au-dessus et autour de

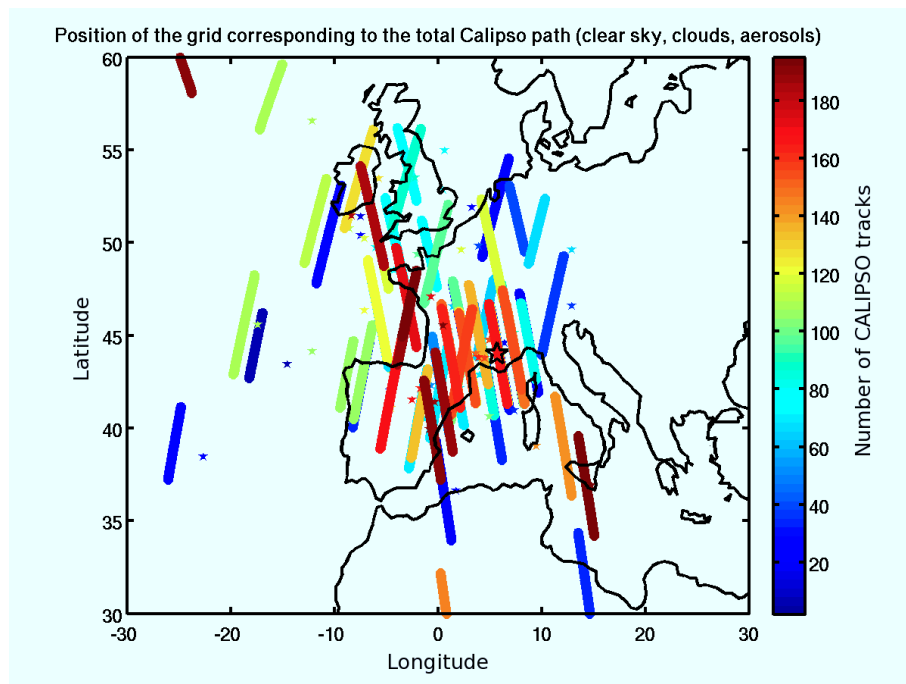


FIGURE 5.6: Distribution spatiale des traces CALIPSO sélectionnées en utilisant un critère de distance ( $\leq 300$  km) et de temps ( $\leq 2$  h). Chaque couleur correspond à un jour d'observation par lidar ou ECC. Toute la période de juin 2006 à décembre 2008 est considérée, ce qui correspond à environ 190 observations (barre de couleur). Les étoiles représentent la position des masses d'air au moment de la sélection de la trace associée. La position de ces masses d'air se trouvent sur des rétro-trajectoires calculées à partir de l'OHP à 500 hPa et sur une durée inférieure à deux jours. L'étoile en gras représente la position de l'OHP.

l'OHP pour la période entre juin 2006 et décembre 2008 en utilisant les rétro-trajectoires à 500 hPa (5 km). Nous pouvons remarquer que la distribution est homogène et que par conséquent, *a priori*, aucune source d'aérosol en particulier est sur-échantillonné par rapport aux autres (poussières désertiques, aérosols pollués).

Les traces ont toutes une longueur de 400 km minimum et 600 km maximum avec une épaisseur de 2 km autour de l'altitude du point de la trajectoire. C'est sur cette zone qu'un rapport de diffusion moyen est calculé. D'autre part, un calcul de pourcentage de ciel clair vrai est également effectué en fonction de la présence ou de l'absence d'aérosols et de nuages dans la zone sélectionnée et au-dessus de cette zone. Ce dernier paramètre est essentiel pour discuter de l'absence réelle d'aérosol par rapport à l'impossibilité de les détecter sous les scènes nuageuses.

Pour cette étude préliminaire, les données sont prises de juin 2006 à décembre 2008 quand les données des trajectoires de la base BADC sont disponibles.

## 5.3 Relation entre l'ozone et les autres variables

Après avoir décrit la méthodologie et la base de données des nouveaux paramètres d'humidité spécifique, de PV et d'aérosols, nous allons les comparer aux données d'ozone à l'OHP.

### 5.3.1 Humidité spécifique et vorticité potentielle

#### Humidité spécifique mesurée à l'OHP

Les corrélations entre l'ozone et l'humidité spécifique mesurés à l'OHP sur toute la période de mesure (1991-2010) à trois altitudes (6-8 km, 4-6 km, 2-4 km) et près du sol (0.6-1.6 km) sont présentées sur la Figure 5.7. Nous rappelons que les mesures lidar sont disponibles de 1991 à 2009 et les données des ECC de 1991 à 2010.

Aucune corrélation significative n'est observée dans la troposphère libre. On note cependant une pente de la droite de régression positive et de façon plus significative ( $0.38 \pm 0.19$  /100 ppb) à 3 km d'altitude et en dessous. Près du sol, le coefficient de corrélation de 37% associé à la pente positive de la droite de régression de  $0.74 \pm 0.11$  /100 ppb montre que la variabilité de l'humidité spécifique mesurée doit permettre d'expliquer une partie de la variabilité de l'ozone. En comparaison avec le diagramme de dispersion à 3 km, la corrélation plus significative près du sol est principalement due à la discrimination plus significative des valeurs d'ozone plus faibles ( $< 50$  ppb) pour les masses d'air plus sèches ( $< 1000$  ppmM).

Pour compléter cette discussion sur l'apport de l'humidité spécifique mesurée localement à l'OHP, il est important de prendre aussi en compte le rôle de l'apport du transport à plus grande échelle en utilisant les paramètres météorologiques calculés le long des trajectoires.

#### Humidité spécifique et vorticité potentielle calculées le long de la trajectoire

Ainsi les Figures 5.8, 5.9 et 5.10 représentent les histogrammes d'humidité spécifique moyennée et de PV maximum le long de la trajectoire, pour la période 1991-2009 et pour deux gammes de valeurs d'ozone définies à partir d'un seuil à 60 ppb dans la moyenne (500 hPa, 5 km) et haute (400 hPa, 7 km) troposphère et à 50 ppb dans la basse troposphère (700 hPa, 3 km), compte tenu des valeurs moyennes d'ozone observées à ces trois niveaux.

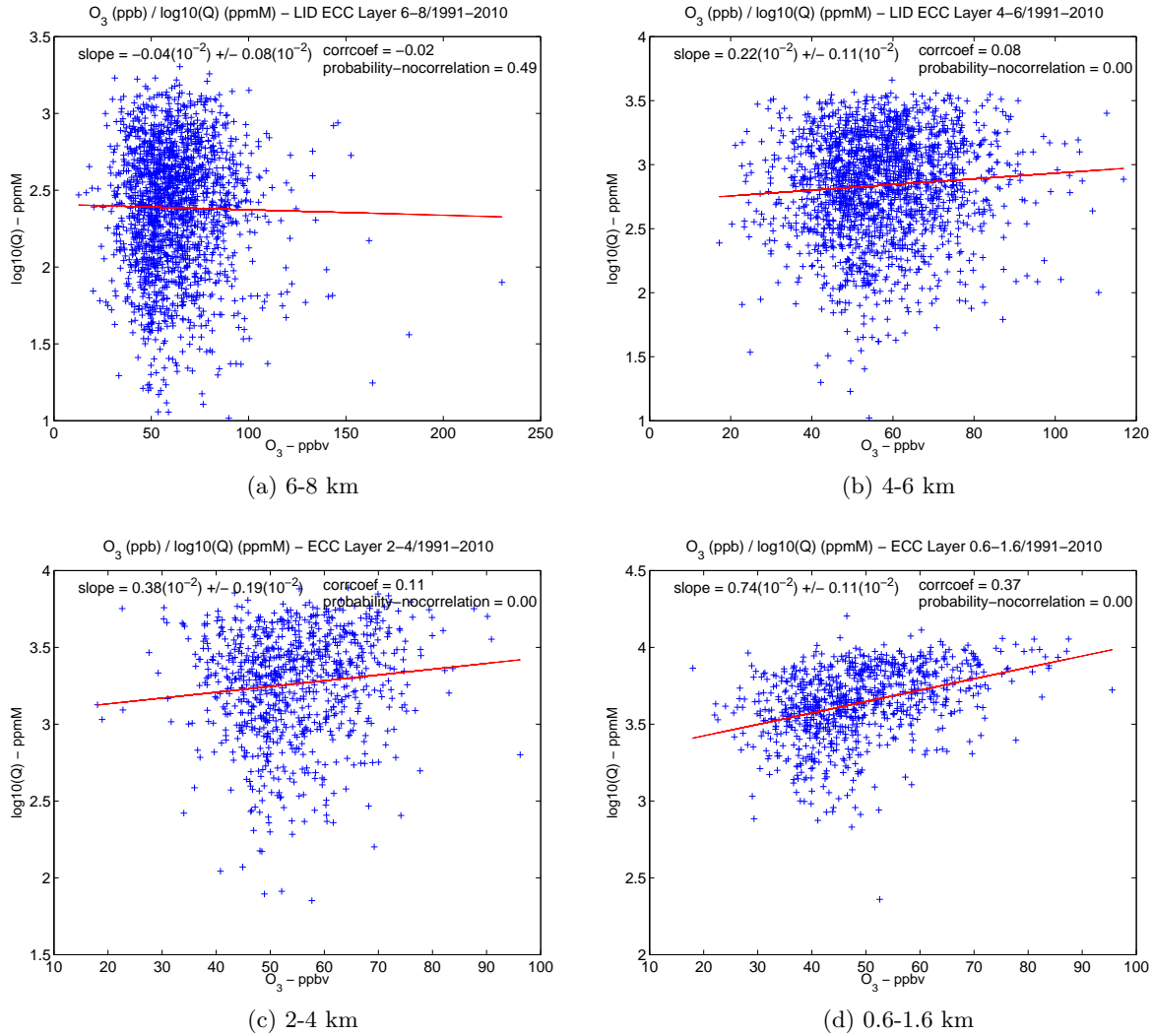


FIGURE 5.7: Diagramme de dispersion entre l’ozone (ppbv) et l’humidité spécifique ( $\log_{10}(Q)$ ) mesurés à l’OHP ou à Nîmes de 1991 à 2010 (2010 ne comprend que les données ECC) pour les couches de 2 km d’altitude à (a) 6-8 km, (b) 4-6 km, (c) 2-4 km et (d) 0.6-1.6 km. L’humidité spécifique est exprimée en ppmM et ce qui est représenté sur la figure est plus précisément le logarithme de base 10 de l’humidité spécifique afin de tenir compte de la grande variabilité des teneurs en vapeur d’eau. Les coefficients de corrélation ( $corrcoef$ ) et la probabilité de non corrélation ( $probability-nocorrelation$ ) sont indiqués sur les figures, ainsi que la pente de la droite de régression linéaire ( $slope$ ).

Les moyennes ( $m$ ) des valeurs d'humidité spécifique et de PV et les percentiles à 80% ( $p80$ ) et à 20% ( $p20$ ), en fonction des deux gammes de valeur d'ozone, sont reportés sur les figures. Les percentiles nous permettent de rendre compte des valeurs extrêmes de la distribution. Ces histogrammes permettent donc de mettre en évidence un lien entre les extrema d'ozone et la distribution des deux paramètres. La valeur de 60 ppb, utilisé pour définir les deux gammes de valeurs d'ozone, a été choisi car cette valeur correspond à la quantité d'ozone moyenne dans toute la troposphère. Nous avons également utilisé les gammes de valeur d'ozone défini par les valeurs 50 et 70 ppb et en les comparant avec les gammes de valeur d'ozone définies par 60 ppb, nous avons pu établir un seuil de significativité des moyennes et des percentiles. Nous avons trouvé que les différences inférieures à 0.05 entre les moyennes et les percentiles des deux gammes de valeur d'ozone ( $< 60$  ppb et  $> 60$  ppb) ne sont jamais significatives.

A 400 hPa (7 km), les plus fortes valeurs d'ozone ( $> 60$  ppb), la moyenne ( $m$ ) et les percentiles à 80% ( $p80$ ) et à 20% ( $p20$ ) de l'humidité spécifique sont significativement plus faibles ( $m = 2.44$ ,  $p80 = 2.84$ ,  $p20 = 2.06$ ) et ceux des PV sont significativement plus forts ( $m = 1.13$ ,  $p80 = 1.45$ ) par rapport à ceux liés aux valeurs plus faibles d'ozone ( $< 60$  ppb) (humidité spécifique :  $m = 2.64$ ,  $p80 = 3.15$ ,  $p20 = 2.18$ , PV :  $m = 0.71$ ,  $p80 = 0.91$ ). A 500 hPa (5 km), l'ozone et l'humidité spécifique varient en sens inverse et ceci est toujours observé sur la moyenne et le percentile à 80% c'est à dire sur les masses d'air plus humides ( $> 1000$  ppmM). L'augmentation simultanée de l'ozone et de la PV est aussi observée mais le lien entre les deux paramètres est moins bien établi. A 700 hPa (2 km), c'est le seuil à 50 ppb qui est utilisé car il est plus adapté aux concentrations d'ozone dans les basses couches. Il est rassurant d'observer que les liens entre l'ozone et la PV à cette altitude ne sont plus significatifs. En revanche, on observe une diminution simultanée de l'ozone et de l'humidité spécifique moyenne sur la trajectoire en analysant le percentile à 20% qui varie entre 2.89 ( $O_3 < 50$  ppb) et 2.95 ( $O_3 > 50$  ppb). Les masses d'air dont l'humidité spécifique est inférieure à 1000 ppmM sont moins représentées pour les valeurs d'ozone plus élevées.

Ainsi, à haute altitude, la source stratosphérique est détectable sur la variabilité de l'ozone. Dans la moyenne troposphère, cette signature est encore observée mais beaucoup plus faiblement. A basse altitude, les masses d'air moins sèches en moyenne au cours de leur déplacement semblent légèrement expliquer les valeurs d'ozone plus élevées à l'OHP.

Nous voulons maintenant étudier la dépendance de ces paramètres avec l'origine des

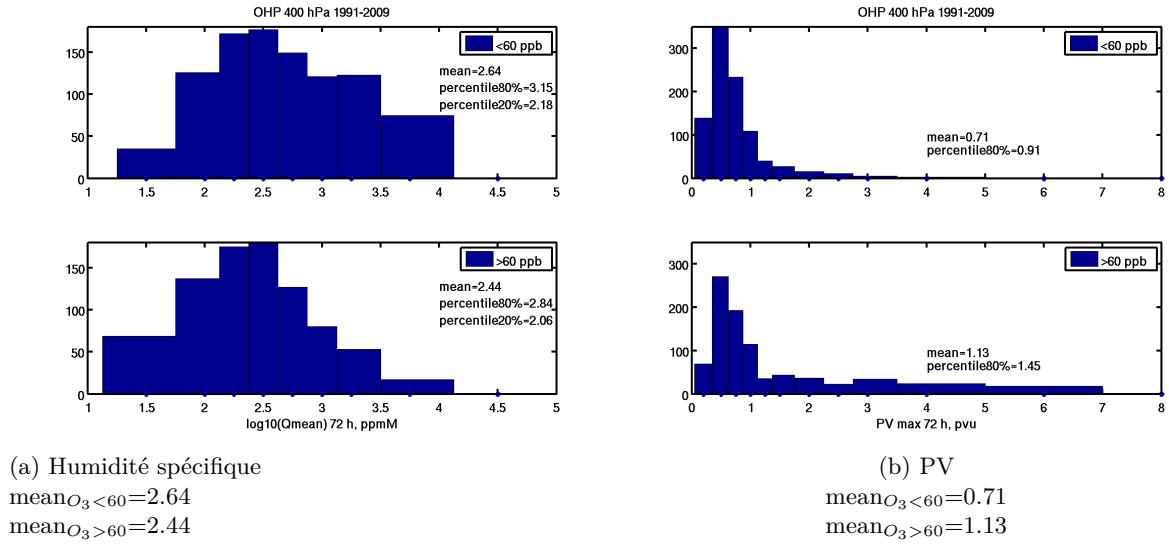


FIGURE 5.8: Histogrammes en occurrence (a) de l'humidité spécifique ( $\log_{10}(Q)$ ) et de (b) de la vorticité potentielle (PV) en PVu, en fonction des valeurs d'ozone ( $> 60$  ppb ou  $< 60$  ppb) à 400 hPa (7 km). Les moyennes (*mean*) et les percentiles à 80% (*percentile80%*) et à 20% (*percentile20%*) sont reportés sur les figures.

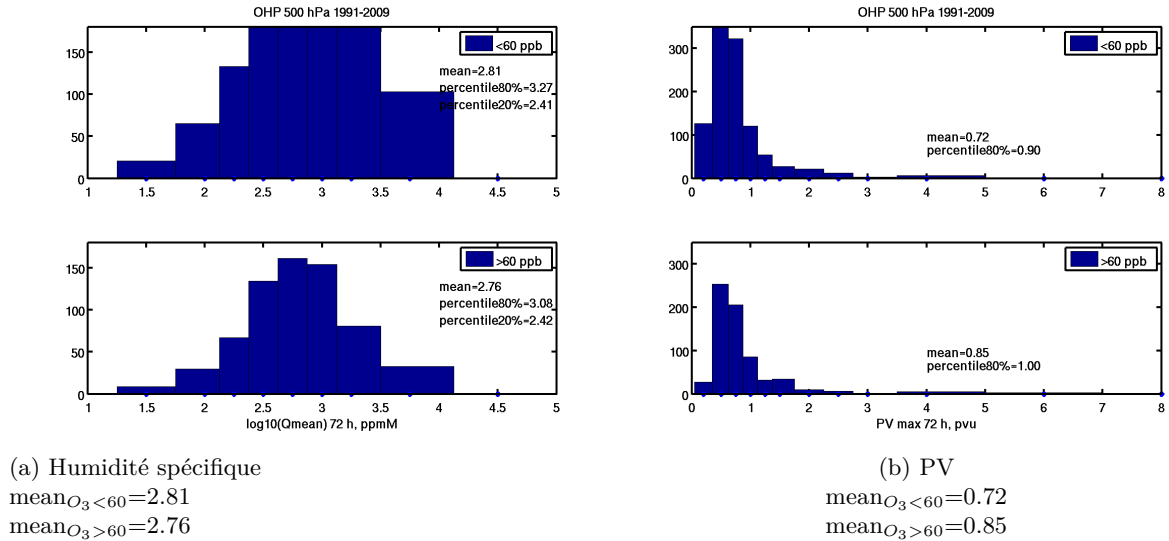


FIGURE 5.9: Histogrammes en occurrence (a) de l'humidité spécifique ( $\log_{10}(Q)$ ) et (b) de la vorticité potentielle (PV) en PVu, en fonction des valeurs d'ozone ( $> 60$  ppb ou  $< 60$  ppb) à 500 hPa (5 km). Les moyennes (*mean*) et les percentiles à 80% (*percentile80%*) et à 20% (*percentile20%*) sont reportés sur les figures.



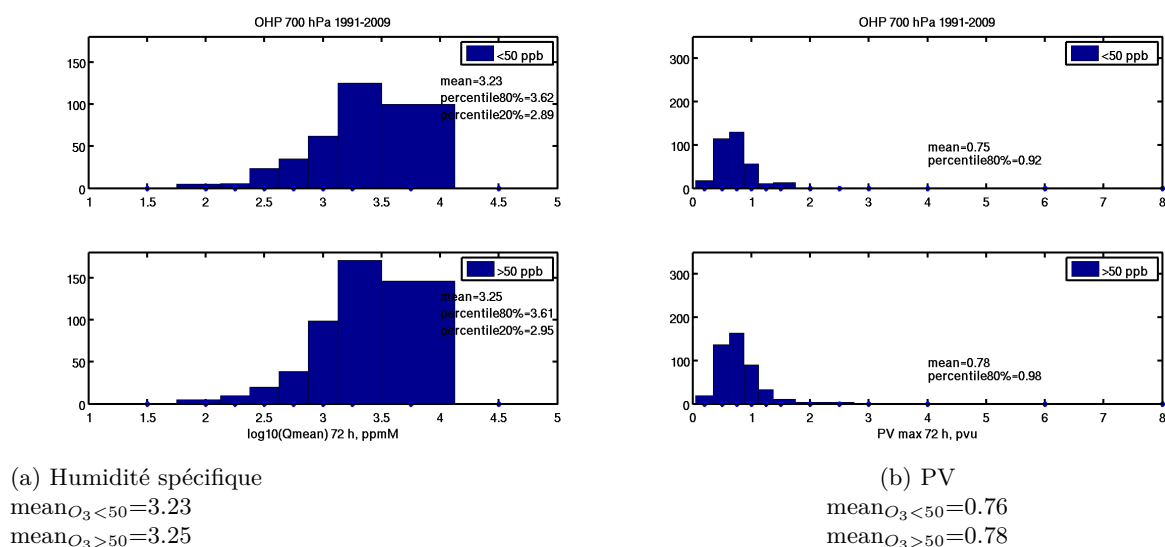


FIGURE 5.10: Histogrammes en occurrence (a) de l'humidité spécifique ( $\log_{10}(Q)$ ) et (b) de la vorticité potentielle (PV) en PVu, en fonction des valeurs d'ozone ( $> 50$  ppb ou  $< 50$  ppb) à 700 hPa (3 km). Les moyennes (*mean*) et les percentiles à 80% (*percentile80%*) et à 20% (*percentile20%*) sont reportés sur les figures.

masses d'air pour vérifier si cette information devrait être prise en compte dans une analyse multivariées statistique future. Pour cela, nous avons représenté les diagrammes de dispersion entre l'ozone et l'humidité spécifique et la PV en fonction des niveaux de pression 400 hPa (7 km), 500 hPa (5 km), 700 hPa (2 km) et pour les différentes zones géographiques définies dans le Chapitre 3, à savoir la zone Europe, la zone Est méditerranéen, la zone Atlantique tropical et la zone Atlantique nord. La zone Est méditerranéen correspond à peu d'observations et ne va donc pas être discutée (cf. Chapitre 3). Les diagrammes de PV ont également été représentés en fonction de la teneur en vapeur d'eau des masses d'air en moyenne sur leur trajectoire en utilisant trois gammes de valeurs ( $> 1000$  ppmM,  $300 < Q < 1000$  ppmM et  $< 300$  ppmM). Nous avons choisi ces limites en fonction de la variabilité de l'humidité spécifique observée sur les diagrammes de dispersion à 7 km (400 hPa) et 5 km (500 hPa) d'altitude (Figures 5.1, 5.2 et 5.3).

A 400 hPa (Figure 5.11), les faibles coefficients de corrélation entre l'ozone et l'humidité spécifique, entre 20% et 30%, sont cependant associés à des pentes de régression linéaire significativement négatives pour les trois régions principales : Europe ( $-0.48 \pm 0.19$  /100 ppb), Atlantique tropical ( $-0.62 \pm 0.17$  /100 ppb) et Atlantique Nord ( $-0.79 \pm 0.14$  /100 ppb). Il n'y a donc pas de différence en fonction des zones géographiques. A cette altitude, l'humidité spécifique est plus discriminante pour identifier des intru-

sions d'air stratosphérique lorsqu'elle est moyennée sur la trajectoire que lorsqu'elle est mesurée à l'OHP. Cette différence n'est pas liée à une compensation des secteurs géographiques pour l'humidité spécifique mesurée à l'OHP mais bien à la nature du paramètre utilisé (Figure 5.7). Sur les diagrammes de dispersion entre l'ozone et la PV, les coefficients de corrélation (58%, 42%) et les pentes de régression ( $3.43 \pm 0.46$  PVu/100 ppb,  $1.79 \pm 0.22$  PVu/100 ppb) indiquent qu'il y a une corrélation significative et relativement plus élevée, principalement pour les régions du nord (Europe, Atlantique nord respectivement). La valeur de la pente de la droite de régression pour le secteur Europe se rapproche des valeurs de 30 ppb/PVu observées pour des intrusions d'ozone stratosphérique (Ravetta et al., 1999). Lorsque l'on compare les variabilités de PV et d'ozone en fonction de l'humidité spécifique, on observe une corrélation significativement positive et maximale (49%) pour des masses d'air en moyenne plus sèches avec des teneurs en vapeur d'eau inférieures à 300 ppmM, au cours de leur déplacement. A 500 hPa (Figure 5.12), si l'on regarde le diagramme de dispersion entre l'humidité spécifique et l'ozone en fonction des secteurs géographiques, on note que les coefficients de corrélation sont faibles ( $< 20\%$ ). Malgré des différences de signe entre les pentes des droites régression linéaire non significatives, nous remarquons que la pente pour le secteur Europe est devenue positive par rapport à 400 hPa alors qu'elle est restée négative pour les secteurs Atlantique Tropical et Atlantique Nord. Les coefficients de corrélation positifs entre l'ozone et la PV sont également faibles sauf pour le secteur Europe (20%), ce qui est aussi observé sur le signe de la pente de la droite de régression linéaire ( $1.29 \pm 0.46$  PVu/100 ppb). Le diagramme de dispersion entre l'ozone et la PV en fonction de l'humidité spécifique révèle le même résultat qu'à 400 hPa. En effet, une corrélation positive est observée pour les masses d'air sèches ( $< 300$  ppmM). Elle est plus faible qu'à haute altitude, ce qui implique un mélange plus efficace des intrusions stratosphériques avec le niveau de fond de la troposphère libre. A 700 hPa (Figure 5.13), la corrélation positive entre l'humidité spécifique et l'ozone n'est significative que pour le secteur Europe. Aucune corrélation n'est observée entre l'ozone et la PV conformément au contrôle très faible de la source stratosphérique à ce niveau.

En conclusion, les masses d'air d'Europe contiennent l'essentiel de la contribution des intrusions récentes de masses d'air depuis la stratosphère sur les concentrations d'ozone au-dessus de 500 hPa (5 km). Dans la moyenne troposphère, le lien entre l'ozone et l'humidité spécifique moyenne des masses d'air au cours de leur transport privilégie aussi ce secteur pour mettre en évidence des épisodes d'apport d'ozone depuis les basses couches

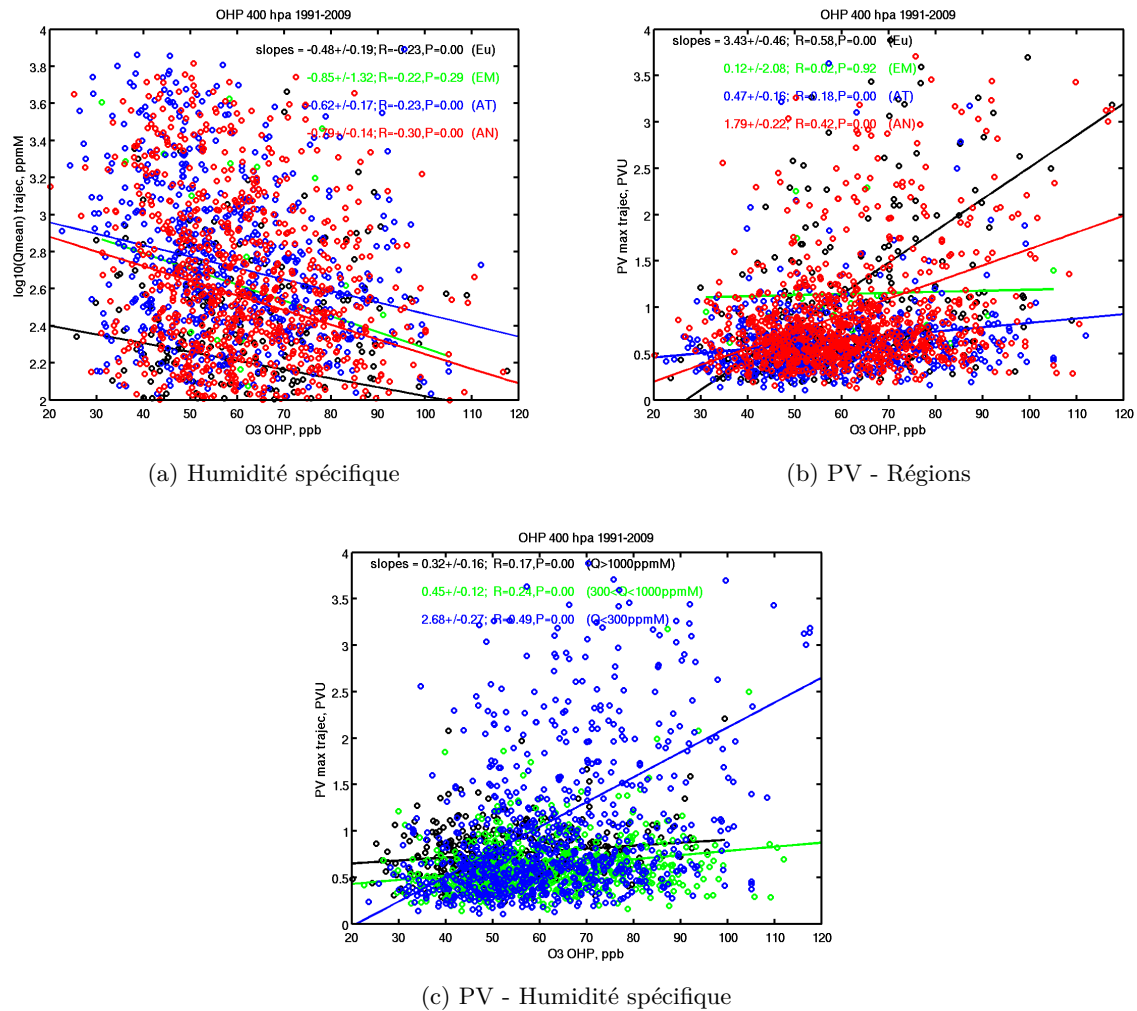


FIGURE 5.11: Diagramme de dispersion à 400 hPa entre l'ozone et

(a) l'humidité spécifique,

(b) la PV colorées en fonction des secteurs géographiques d'origine des masses d'air (Europe en noir - Eu, Est Méditerranéen en vert - EM, Atlantique Tropical en bleu - AT et Atlantique nord en noir - AN),

(c) la PV colorée par des intervalles d'humidité spécifique ( $> 1000 \text{ ppmM}$  en noir, entre 300 et 1000 ppmM en rouge,  $< 300 \text{ ppmM}$  en bleu). Les pentes des droites de régression linéaire et leur incertitude (*slopes*), et les coefficients de corrélation ( $R$ ) et la probabilité qu'il n'y ait pas de corrélation ( $P$ ) sont indiqués sur les figures suivant les différentes couleurs.

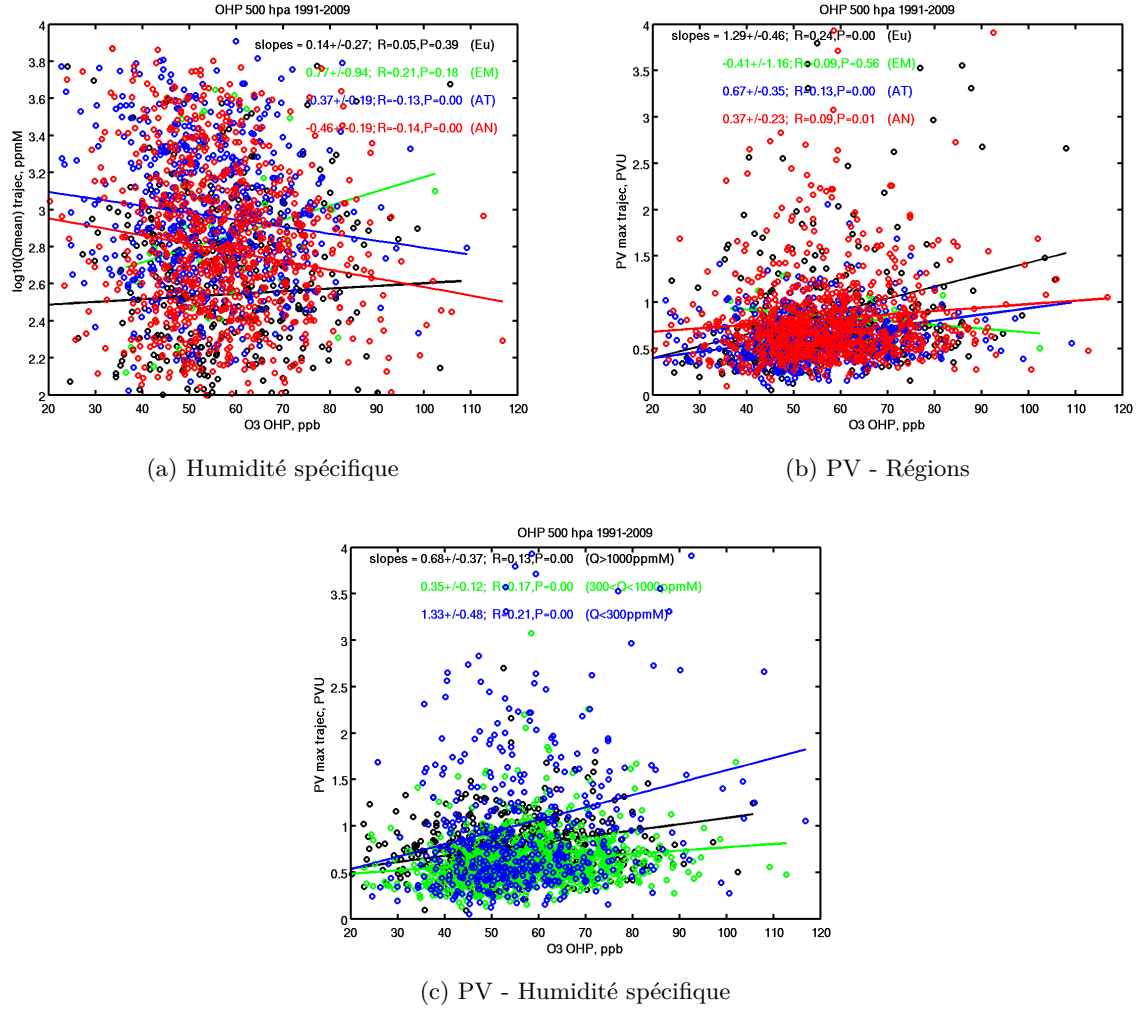


FIGURE 5.12: Diagramme de dispersion à 400 hPa entre l'ozone et

(a) l'humidité spécifique,

(b) la PV colorées en fonction des secteurs géographiques d'origine des masses d'air (Europe en noir - Eu, Est Méditerranéen en vert - EM, Atlantique Tropical en bleu - AT et Atlantique nord en noir - AN),

(c) la PV colorée par des intervalles d'humidité spécifique ( $> 1000 \text{ ppmM}$  en noir, entre 300 et 1000 ppmM en rouge,  $< 300 \text{ ppmM}$  en bleu). Les pentes des droites de régression linéaire et leur incertitude (*slopes*), et les coefficients de corrélation (*R*) et la probabilité qu'il n'y ait pas de corrélation (*P*) sont indiqués sur les figures suivant les différentes couleurs.

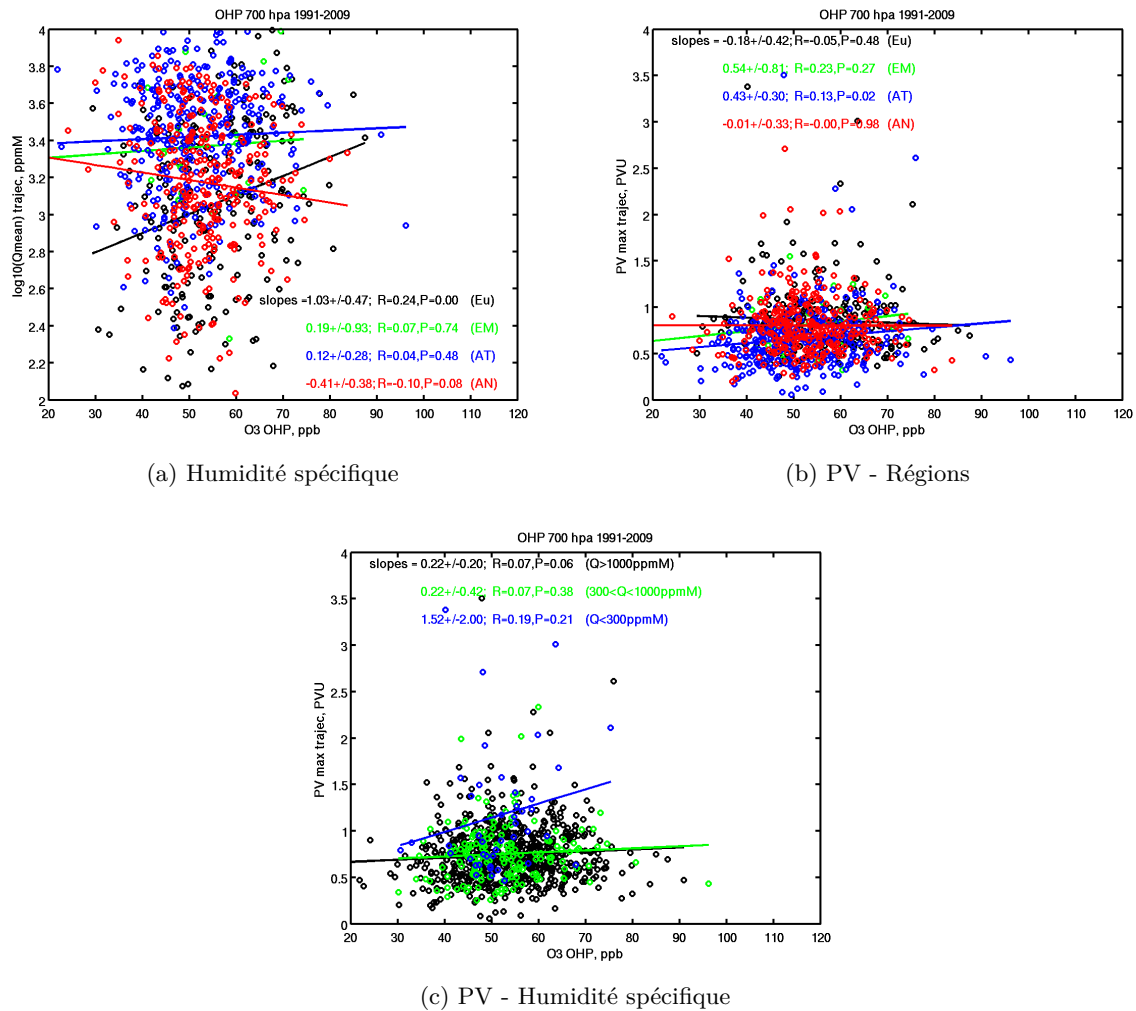


FIGURE 5.13: Diagramme de dispersion à 400 hPa entre l'ozone et

(a) l'humidité spécifique,

(b) la PV colorées en fonction des secteurs géographiques d'origine des masses d'air (Europe en noir - Eu, Est Méditerranéen en vert - EM, Atlantique Tropical en bleu - AT et Atlantique nord en noir - AN),

(c) la PV colorée par des intervalles d'humidité spécifique ( $> 1000$  ppmM en noir, entre 300 et 1000 ppmM en rouge,  $< 300$  ppmM en bleu). Les pentes des droites de régression linéaire et leur incertitude (*slopes*), et les coefficients de corrélation (*R*) et la probabilité qu'il n'y ait pas de corrélation (*P*) sont indiqués sur les figures suivant les différentes couleurs.

de la troposphère. En effet, à 700 hPa (3 km), c'est également ce secteur qui correspond à la majeure partie des ascendances de masses d'air humides et polluées.

Ainsi, intégrer l'information sur les secteurs géographiques d'origine des masses d'air est nécessaire pour conduire une analyse multivariables statistique. La prise en compte de la variabilité de l'humidité spécifique et de la PV permettra, par exemple, de mieux expliquer la variabilité de l'ozone pour le secteur Europe. C'est un peu plus délicat pour les autres secteurs en particulier en dessous de 500 hPa. La variabilité des types d'aérosols pourrait peut-être apporter une information supplémentaire notamment pour le secteur sud en différenciant les aérosols de pollution des poussières désertiques. Nous n'avons pas la base de données requise pour y répondre dans cette thèse mais l'étude qui suit tente de donner quelques éléments sur l'utilité d'analyser les comparaisons entre l'ozone et les aérosols.

### 5.3.2 Aérosols

Pour comparer les variabilités des concentrations d'ozone et des teneurs en aérosol, nous avons établi des diagrammes de dispersion entre le rapport de diffusion et l'ozone en distinguant :

- la dépendance avec le type de l'aérosol proposé par les produits opérationnels de CALIOP,
- la dépendance avec le pourcentage de ciel clair défini à partir de la présence ou de l'absence d'aérosol et de nuage.

La Table 5.1 donne la répartition des différents cas observés et caractéristiques de notre base de données. Le nombre d'observations effectives tient compte du dysfonctionnement de l'instrument et de la présence de nuages élevés empêchant les observations. D'un point de vue général, le nombre d'observations de cette base de données est faible pour conduire une étude statistique poussée mais nous pouvons tout de même déceler des cas bien distincts selon les types d'aérosols.

A 300 hPa, il y a très peu de couches d'aérosols détectées et l'utilisation de l'information est alors impossible. Le rapport signal sur bruit de CALIOP ne permet pas de détecter les couches d'aérosols qui peuvent exister à haute altitude (faible taille, faible nombre) malgré 85% des mesures effectives. A 700 hPa, le nombre de cas d'aérosols est plus élevé et la proportion d'aérosols pollués est plus importante que celle des poussières. A 500 hPa, ces deux proportions sont équivalentes.

Les diagrammes de corrélation pour les niveaux en dessous de 300 hPa où des couches

TABLE 5.1: Table récapitulative de la base de données CALIPSO utilisée pour les comparaisons avec les mesures d'ozone à l'OHP entre Juin 2006 et Décembre 2008. La table comporte huit colonnes indiquant le niveau de pression à l'OHP qui est le point de départ des rétro-trajectoires, le nombre de passages qui donnent effectivement un résultat de mesure, le nombre d'observations détectant la présence d'aérosols et entre parenthèses avec la condition d'un pourcentage de ciel clair faible ( $< 35\%$ ), le nombre d'observations détectant la présence d'aérosols dans les cas d'une forte dépolarisation de la lumière, le nombre de couches détectées comme polluées, le nombre de couches sans aérosol et le nombre d'observations associées à un pourcentage de ciel clair faible ( $< 35\%$ ).

Niveau Trajectoires (hPa)	Nombre passages A-train	Nombre Observations effectives	Nombre Observations avec aérosol (ciel clair $< 35\%$ )	Nombre couches aérosol avec dépolarisation	Nombre couches polluées	Nombre cas sans aérosol	Nombre cas peu ciel clair ( $< 35\%$ )
300	201	171	2 (1)	2	0	164	6
500	196	167	23 (5)	14	10	138	11
700	183	79	41 (13)	24	38	30	21

d'aérosols ont été détectées, sont reportés sur les Figures 5.14 et 5.15. Les légendes donnent les informations sur les types d'aérosols dont voici la signification :

- *Background* : aérosols terrigènes sans émission anthropique gazeuse, aérosols maritimes propres, aérosols continentaux propres.
- *Polluted* : poussières de pollution, aérosols continentaux de pollution, fumées.
- *Dust* : poussières de pollution, poussières désertiques.
- *No depol* : aérosols maritimes propres, aérosols continentaux propres, aérosols continentaux de pollution, fumées.

D'après la Figure 5.14, à 500 hPa, les fortes concentrations d'ozone correspondent majoritairement à de l'absence d'aérosol et à du ciel clair ce qui serait lié à des systèmes anticycloniques. Trois cas de fortes valeurs de rapport de diffusion ( $> 3.5$ ) correspondent à la fois à la catégorie *Background* et à la catégorie *Dust*, on peut en conclure que ce sont très probablement des poussières non polluées de type désertique et ils sont plutôt associées à de faibles niveaux d'ozone. Le lien entre les forts pourcentages de ciel clair ( $> 70\%$ ) et les fortes valeurs d'ozone indique que soit les aérosols ont été lessivés dans des panaches de pollution transportés au-dessus de l'Atlantique (Ravetta et al., 2007), soit c'est de l'air stratosphérique (Beekmann et al., 1994a). Les couches d'aérosols avec de fortes concentrations d'ozone correspondent à des rapports de diffusion qui ne dépassent pas 2 impliquant l'absence d'événements de poussières.

A 700 hPa (Figure 5.15), l'existence de fortes valeurs du rapport de diffusion moyen

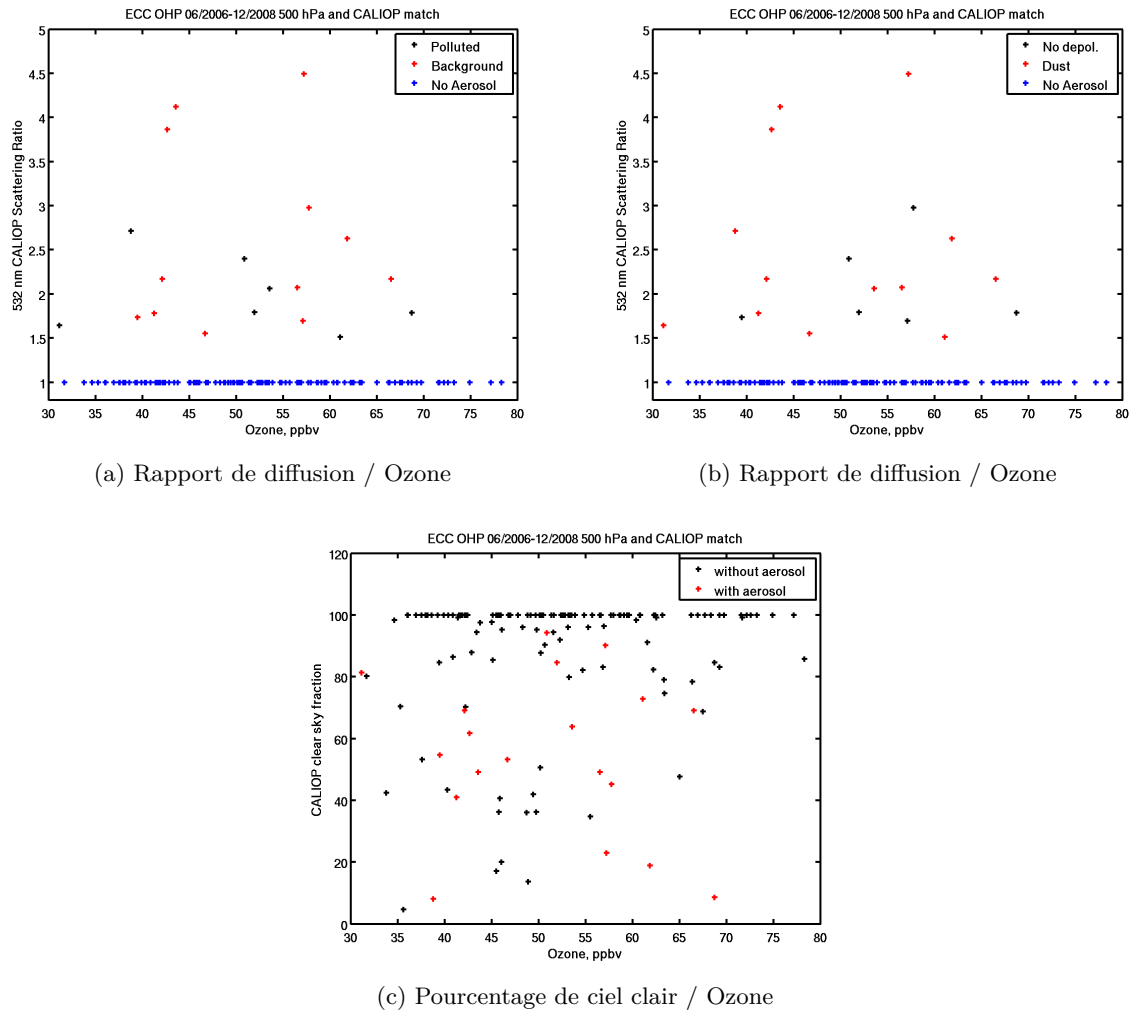


FIGURE 5.14: Diagramme de dispersion à 500 hPa entre les concentrations d'ozone et les aérosols en utilisant le rapport de diffusion des couches d'aérosols pour les figures (a) et (b), et entre l'ozone et le pourcentage de ciel clair pour la figure (c). Les couleurs pour les figures (a) et (b) correspondent aux différents types d'aérosols (*Polluted*, *Background*, *No depol.*, *Dust*) ainsi que l'information sur l'absence d'aérosol (*No Aerosol*). Les couleurs pour la figure (c) correspondent à l'absence (*without aerosol*) ou la présence (*with aerosol*) d'aérosols dans la couche.



atténué et de dépolariation pour de plus faibles valeurs d’ozone ( $< 50$  ppb) est encore plus nette pour mettre en évidence le rôle joué par les épisodes de transport d’aérosol désertique dans les faibles valeurs d’ozone. Par ailleurs, les cas de plus fortes valeurs d’ozone ( $> 55$  ppb) en l’absence d’aérosols sont moins nombreux (7) par rapport aux cas avec aérosol (14) contrairement au niveau à 500 hPa. Ces fortes valeurs correspondent fréquemment à des poussières de pollution. La catégorie des poussières dépolariantes n’est donc pas liée uniquement à de faibles valeurs d’ozone mais peut aussi résulter d’un mélange entre les sources de polluants gazeux et les poussières. Il apparaît ainsi important de prendre en compte à la fois l’intensité de la rétrodiffusion et la dépolariation.

En conclusion, à 500 hPa, l’apport d’ozone à l’OHP serait le fait de masses d’air plutôt propres en terme de contenu en aérosols sans pouvoir distinguer le rôle respectif de la stratosphère et du transport à longue distance avec lessivage de l’aérosol. A 700 hPa, la présence d’aérosols ne correspond pas toujours à de fortes valeurs d’ozone mais le rôle prépondérant des poussières polluées est plus avéré qu’à 500 hPa. Enfin, la présence de gros aérosols très diffusants associés aux poussières ou aux aérosols océaniques peut permettre d’affiner la caractérisation des masses d’air arrivant à l’OHP. Ce point est peut-être le plus prometteur car peu de contrainte existe pour expliquer les faibles valeurs d’ozone dans la basse troposphère à partir de la variabilité de l’humidité spécifique ou de la PV.

## 5.4 Variabilité inter-annuelle

L’étude des comparaisons entre l’ozone et les deux paramètres que sont l’humidité spécifique et la PV pour la période 1991-2010 nous a montré qu’ils étaient pertinents pour caractériser les masses d’air et leur histoire. Dans cette section, nous voulons voir si ces dépendances ozone/PV et ozone/humidité spécifique présentent une variabilité inter-annuelle.

### 5.4.1 Relation entre ozone et humidité spécifique mesurée à l’OHP

Pour faire l’étude de la variabilité inter-annuelle d’ozone par rapport à celle de l’humidité spécifique à l’OHP, nous avons considéré, d’une part, les moyennes annuelles de ces deux variables (Figure 5.17) aux trois altitudes 6-8 km (400 hPa), 4-6 km (500 hPa) et 2-4 km (700 hPa), et près du sol à 0.6-1.6 km et, d’autre part, les diagrammes de dispersion

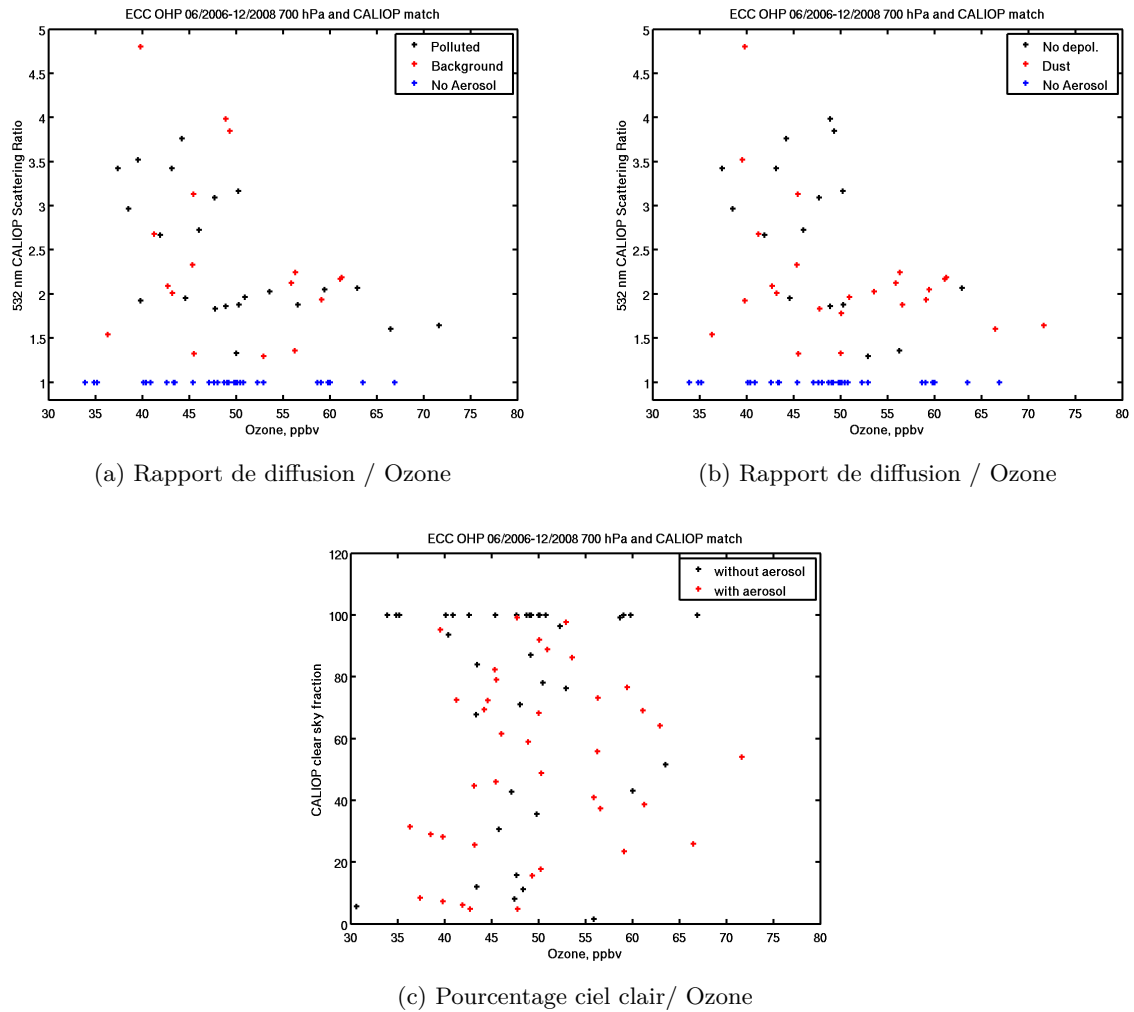


FIGURE 5.15: Diagramme de dispersion à 700 hPa entre les concentrations d'ozone et les aérosols en utilisant le rapport de diffusion des couches d'aérosols pour les figures (a) et (b), et entre l'ozone et le pourcentage de ciel clair pour la figure (c). Les couleurs pour les figures (a) et (b) correspondent aux différents types d'aérosols (*Polluted*, *Background*, *No depol.*, *Dust*) ainsi que l'information sur l'absence d'aérosol (*No Aerosol*). Les couleurs pour la figure (c) correspondent à l'absence (*without aerosol*) ou la présence (*with aerosol*) d'aérosols dans la couche.

incluant l'ensemble des observations. Les incertitudes des moyennes annuelles d'ozone sont équivalentes aux incertitudes sur les saisons et les périodes de quatre-cinq ans (cf. Chapitre 3 et 4). Les incertitudes des moyennes annuelles d'humidité spécifique tiennent compte d'une incertitude sur la mesure de l'ordre de 3% et d'un nombre d'observations équivalent à celui de l'ozone (50 profiles en moyenne).

Sur les moyennes annuelles, nous observons qu'à 6-8 km et à 4-6 km, la variabilité de l'humidité spécifique indique à la fois des maxima locaux pour les années de fortes NAO (Figure 5.16) et aussi une tendance positive cohérente avec les récentes observations en Europe (Morland et al., 2009). Cependant, il faut rappeler, qu'en altitude, les biais liés au changement de capteur d'humidité spécifique ne nous permettent pas d'être vraiment quantitatifs sur cette tendance. A 5 km (500 hPa), les pics d'ozone en 1994 et 2004-2005 correspondent à des pics en humidité spécifique. A 7 km (400 hPa), il n'y a pas de relation ozone/humidité spécifique bien établie pour les années de forte NAO même si globalement la variabilité inter-annuelle de l'humidité spécifique ressemble à celle observée à 500 hPa. La vapeur d'eau présente deux minima centrés aux années 1996 et 2007. Ils sont très marqués près du sol et ils sont toujours détectables à 3 km. Le minimum observé en 1996 et déjà discuté dans l'étude de Colette and Ancellet (2005) n'est ainsi pas lié à un artefact de mesure mais se retrouve en 2008-2009. La modulation des valeurs d'ozone ne se retrouve que partiellement. Si les maxima d'humidité spécifique sont bien associés aux maxima d'ozone (périodes 1991-1994 et 1999-2004), ceci n'est pas le cas des minima d'humidité spécifique surtout pour la période 1995-1998.

D'après les diagrammes de dispersion qui sont établies par groupe d'années (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2010), nous n'avons pas trouvé de variabilité inter-annuelle significative à toutes les altitudes (non montré) y compris pour la couche 2-4 km (700 hPa) (Figure 5.18) qui indique, cependant, pour la période 2000-2004, un coefficient de corrélation un peu plus élevé (20%) associé à une pente de régression significativement positive ( $0.59 \pm 0.36$  /100 ppbv).

En conclusion, les moyennes annuelles d'humidité spécifique mesurée à l'OHP permettent ainsi d'expliquer l'existence de certains maxima d'ozone sur les moyennes annuelles sans pour cela correspondre à une vraie corrélation entre ces deux variables comme nous l'avons montré dans la section précédente (5.3.1).

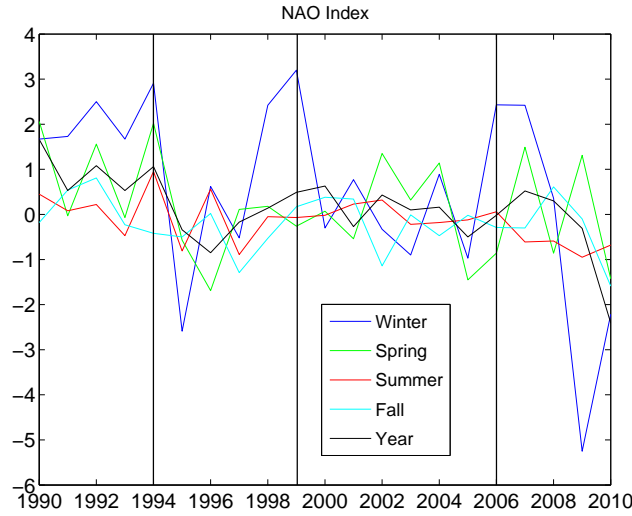


FIGURE 5.16: Indice NAO sur vingt ans. La moyenne annuelle est en noir, puis les moyennes saisonnières sont en bleu pour l'hiver, vert pour le printemps, rouge pour l'été et cyan pour l'automne. Les barres noires verticales correspondent aux forts indices NAO en hiver où sont observées de fortes anomalies positives d'ozone, en particulier en 1994 et 1999.

### 5.4.2 Relation entre ozone, humidité spécifique et vorticité potentielle le long de la trajectoire

Pour étudier la variabilité inter-annuelle des relations entre l'ozone à l'OHP, l'humidité spécifique et la PV maximales au cours de la trajectoire, nous utilisons les histogrammes, présentés dans la section 5.3.1, en fonction des teneurs en ozone définies par une valeur seuil à 60 ppb pour la moyenne et haute troposphère et à 50 ppb pour la basse troposphère, et pour les quatre groupes d'années (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2009). Les moyennes et les percentiles à 80% et à 20% sont reportés sur les figures.

A 400 hPa (7 km), nous avons montré que sur la période de vingt ans, les fortes valeurs d'ozone ( $> 60$  ppb) sont liées à des valeurs plus faibles en humidité et plus fortes en PV par rapport aux valeurs plus faibles d'ozone ( $< 60$  ppb). Suivant les groupes d'années (Figures 5.19 et 5.20), si l'on s'appuie sur les différences entre les valeurs des moyennes et des percentiles d'humidité spécifique ( $\Delta_{mean_{log_{10}(Q)}}$ ,  $\Delta_{percentile80_{log_{10}(Q)}}$ ,  $\Delta_{percentile20_{log_{10}(Q)}}$ ) et de PV ( $\Delta_{mean_{PV}}$ ,  $\Delta_{percentile80_{PV}}$ ) selon les gammes de valeurs d'ozone, nous remarquons que la période 1996-1999 présente des liens plus faibles entre les paramètres ( $\Delta_{mean_{log_{10}(Q)}} = 0.14$ ,  $\Delta_{percentile80_{log_{10}(Q)}} = 0.24$ ,  $\Delta_{percentile20_{log_{10}(Q)}} = 0.10$  et  $\Delta_{mean_{PV}} = 0.35$  PVu,  $\Delta_{percentile80_{PV}} = 0.30$  PVu) et que la période 2005-2009 présente au contraire des liens plus marqués ( $\Delta_{mean_{log_{10}(Q)}} = 0.28$ ,  $\Delta_{percentile80_{log_{10}(Q)}} = 0.45$ ,  $\Delta_{percentile20_{log_{10}(Q)}} = 0.17$  et  $\Delta_{mean_{PV}} =$

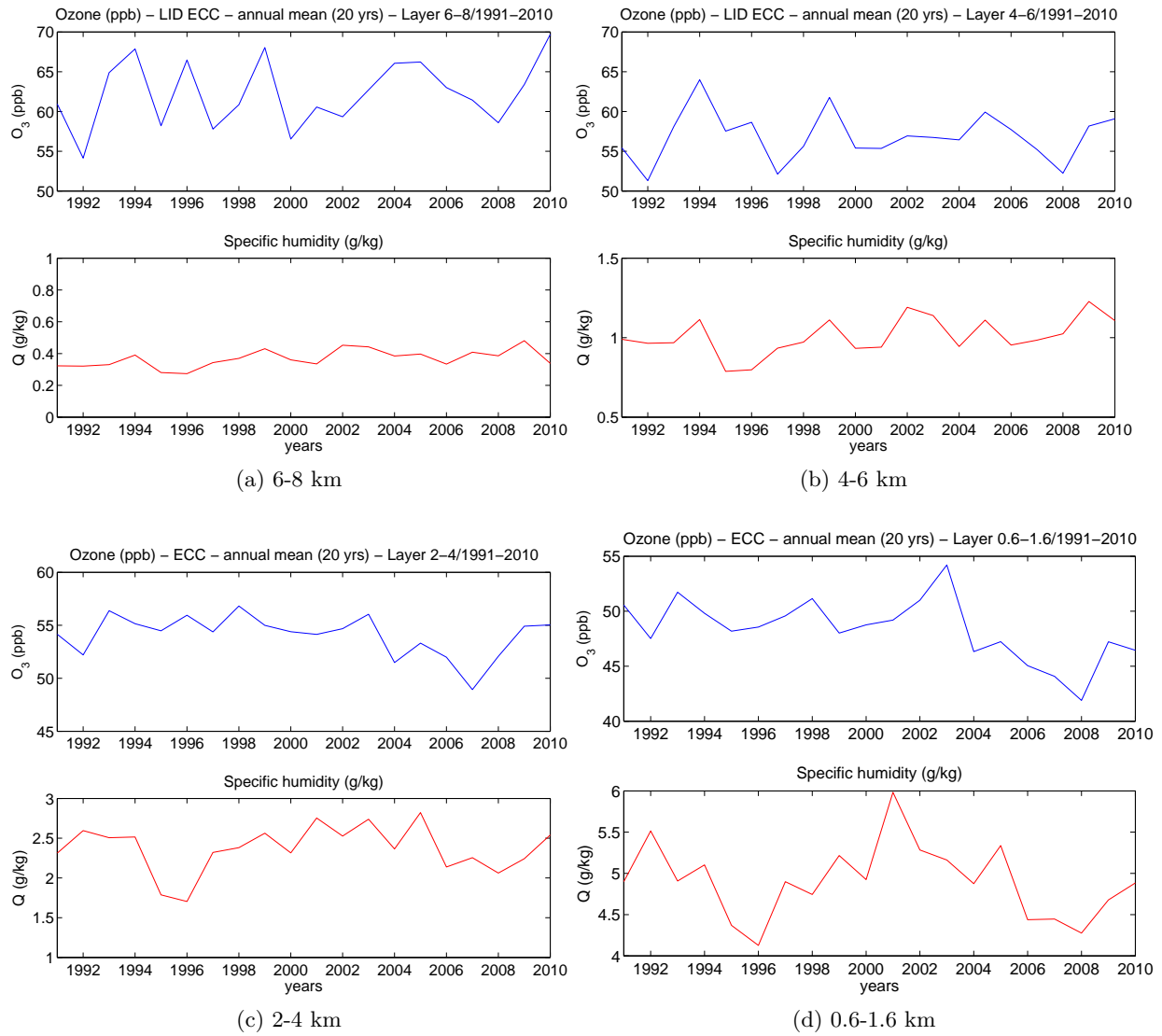


FIGURE 5.17: Moyennes annuelles d'ozone et d'humidité spécifique sur 20 ans à (a) 6-8 km (400 hPa), (b) 4-6 km (500 hPa), (c) 2-4 km (700 hPa), (d) 0.6-1.6 km d'altitude.

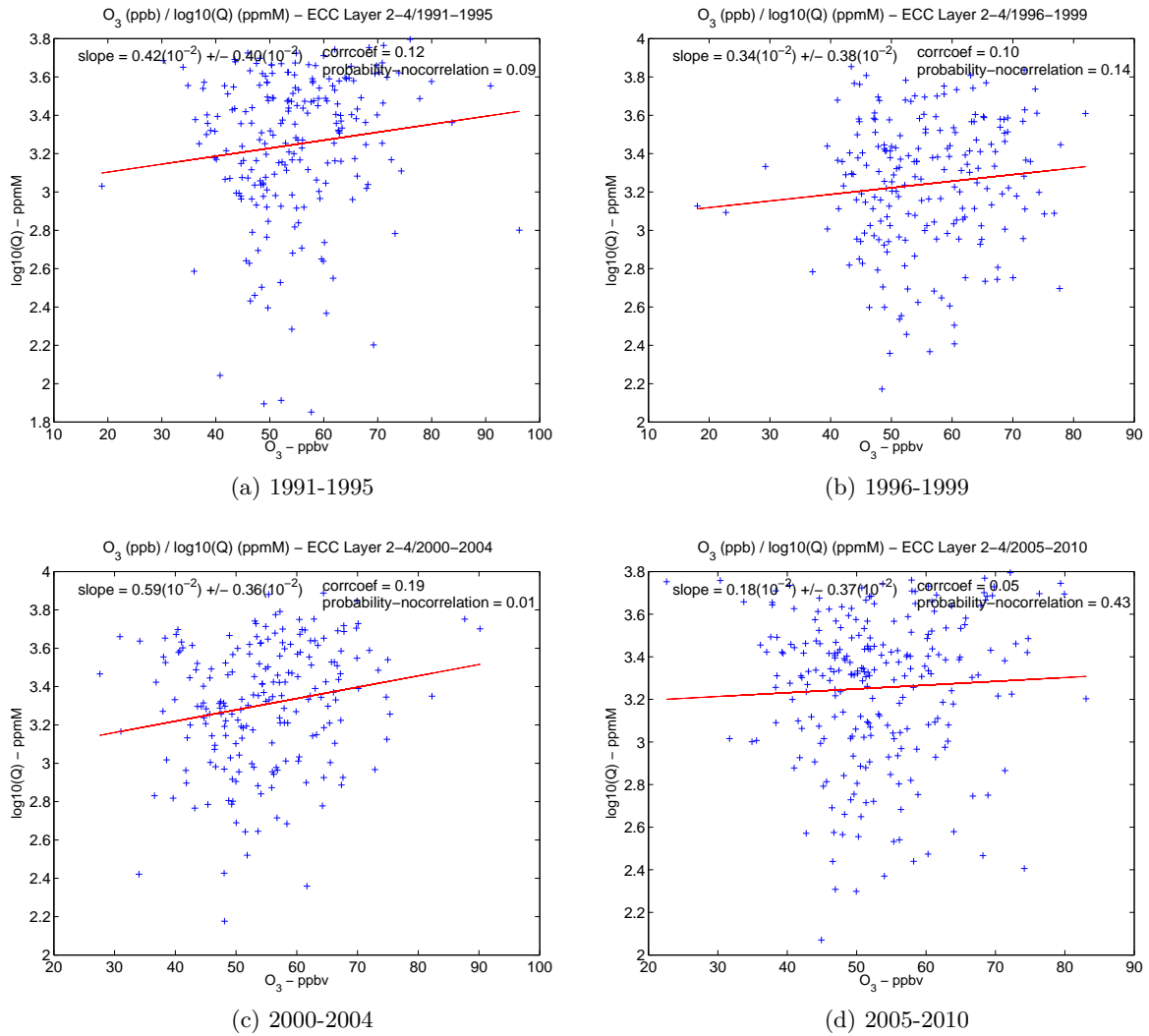


FIGURE 5.18: Diagramme de dispersion entre l'ozone (ppbv) et l'humidité spécifique ( $\log_{10}(Q)$ ) mesurés à l'OHP et à Nîmes à 2-4 km pour les périodes (a) 1991-1995, (b) 1996-1999, (c) 2000-2004, (d) 2005-2010. L'humidité spécifique est représentée en logarithme de base 10 afin de tenir compte de la grande variabilité des teneurs en vapeur d'eau. Les coefficients de corrélation ( $corrcoef$ ) et la probabilité de non corrélation ( $probability-nocorrelation$ ) sont indiqués sur les figures, ainsi que la pente de la droite de régression linéaire ( $slope$ ).

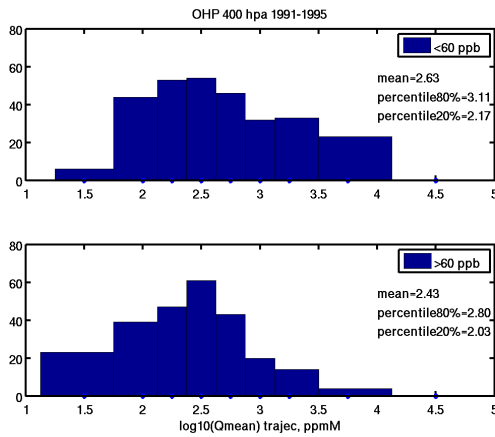
0.47 PVu,  $\Delta_{\text{percentile80}_{PV}} = 0.65$  PVu) entre l’ozone et les deux paramètres. Ceci traduit la variabilité de la source stratosphérique entre ces deux groupes d’années sans pour cela vraiment correspondre à un impact sur les tendances à long terme des moyennes annuelles d’ozone. En revanche, les maxima saisonniers à 7 km discutés dans le Chapitre 4 (Figure 4.1) montrent bien la plus forte valeur en été pour la période 2005-2009 quand ces intrusions stratosphériques sont efficaces (Beekmann et al., 1997).

A 500 hPa (5 km), où nous avons observé une légère anti-corrélation entre l’ozone et l’humidité spécifique moyenne pour l’ensemble des vingt ans, nous pouvons remarquer que ce résultat n’est détectable que pour la période 2005-2009 (Figures 5.21 et 5.22). Aucun rôle significatif de la variabilité inter-annuelle n’est détectable sur la PV à ce niveau.

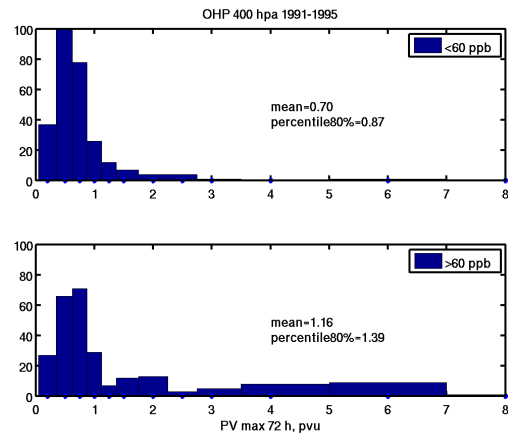
A 700 hPa (3 km), les valeurs d’ozone plus élevées mesurées à l’OHP semblent pouvoir légèrement être expliquées par l’arrivée de masses d’air moins sèches en moyenne au cours de leur trajectoire. Ce résultat se retrouve sur l’analyse des histogrammes de l’humidité spécifique moyenne pour les périodes 2000-2004 et 2005-2009 (Figures 5.23 et 5.24) en utilisant la variation du percentile à 20% entre les deux classes d’ozone. Notons, cependant, que le nombre de cas d’ozone supérieur à 50 ppb est faible (environ 25 cas). Ceci est à rapprocher de l’évolution temporelle des gradients verticaux d’ozone moyen dans la basse troposphère entre 0.6 km et 3 km pour la période la plus récente qui implique un couplage plus fort avec les caractéristiques des masses d’air à basses altitudes que celles de la haute troposphère. Cette meilleure corrélation pour la période 2000-2009 est aussi visible sur l’évolution temporelle de l’humidité spécifique et de l’ozone tous deux mesurés à l’OHP à 3 km (700 hPa), même si c’est difficilement détectable sur les diagrammes de dispersion incluant toutes les observations de la période (coefficients de corrélation toujours inférieurs à 20%). Par ailleurs, il n’y a pas de variabilité inter-annuelle détectée sur les histogrammes de la PV.

## 5.5 Conclusion

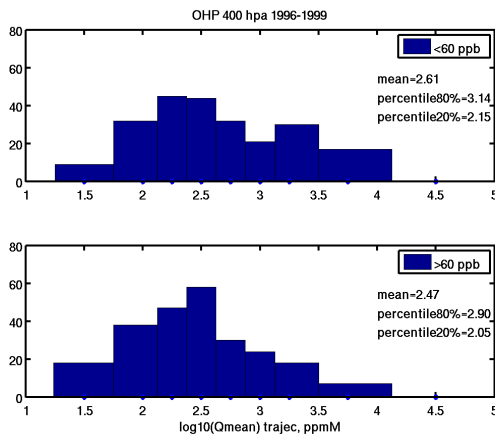
L’humidité spécifique mesurée à l’OHP et moyennée sur les trajectoires, la PV et les aérosols sont des paramètres capables de caractériser une partie de la variabilité des contenus en ozone des masses d’air. Au-dessus de 500 hPa, l’apport de plus grandes quantités d’ozone ( $> 60$  ppb) est attribué à des masses d’air plus sèches avec une plus forte PV à haute altitude (rôle de la source stratosphérique). En dessous de 500 hPa, si globalement l’ozone et l’humidité spécifique varient souvent dans le même sens, les masses



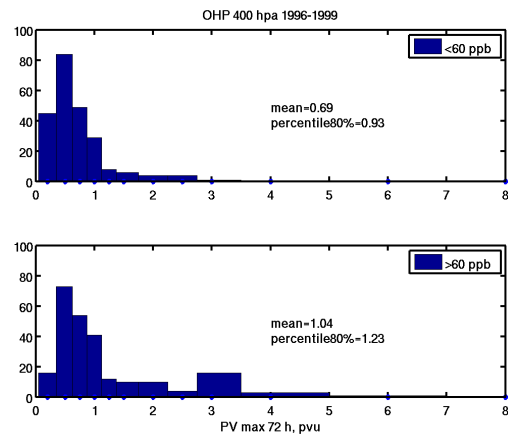
(a) Humidité spécifique - 1991-1995  
 $mean_{O_3 < 60} = 2.63$   
 $mean_{O_3 > 60} = 2.43$



(b) PV - 1991-1995  
 $mean_{O_3 < 60} = 0.70$   
 $mean_{O_3 > 60} = 1.16$



(c) Humidité spécifique - 1996-1999  
 $mean_{O_3 < 60} = 2.61$   
 $mean_{O_3 > 60} = 2.47$



(d) PV - 1996-1999  
 $mean_{O_3 < 60} = 0.69$   
 $mean_{O_3 > 60} = 1.04$

FIGURE 5.19: Histogrammes en occurrence d'humidité spécifique ( $\log_{10}(Q)$ ) et de PV (PVu) en fonction des teneurs en ozone ( $< 60$ ppb et  $> 60$ ppb) à 400 hPa pour les périodes (a),(b) 1991-1995, (c),(d) 1996-1999. Les moyennes (*mean*) et les percentiles à 80% (*percentile80%*) et à 20% (*percentile20%*) sont reportés sur les figures.



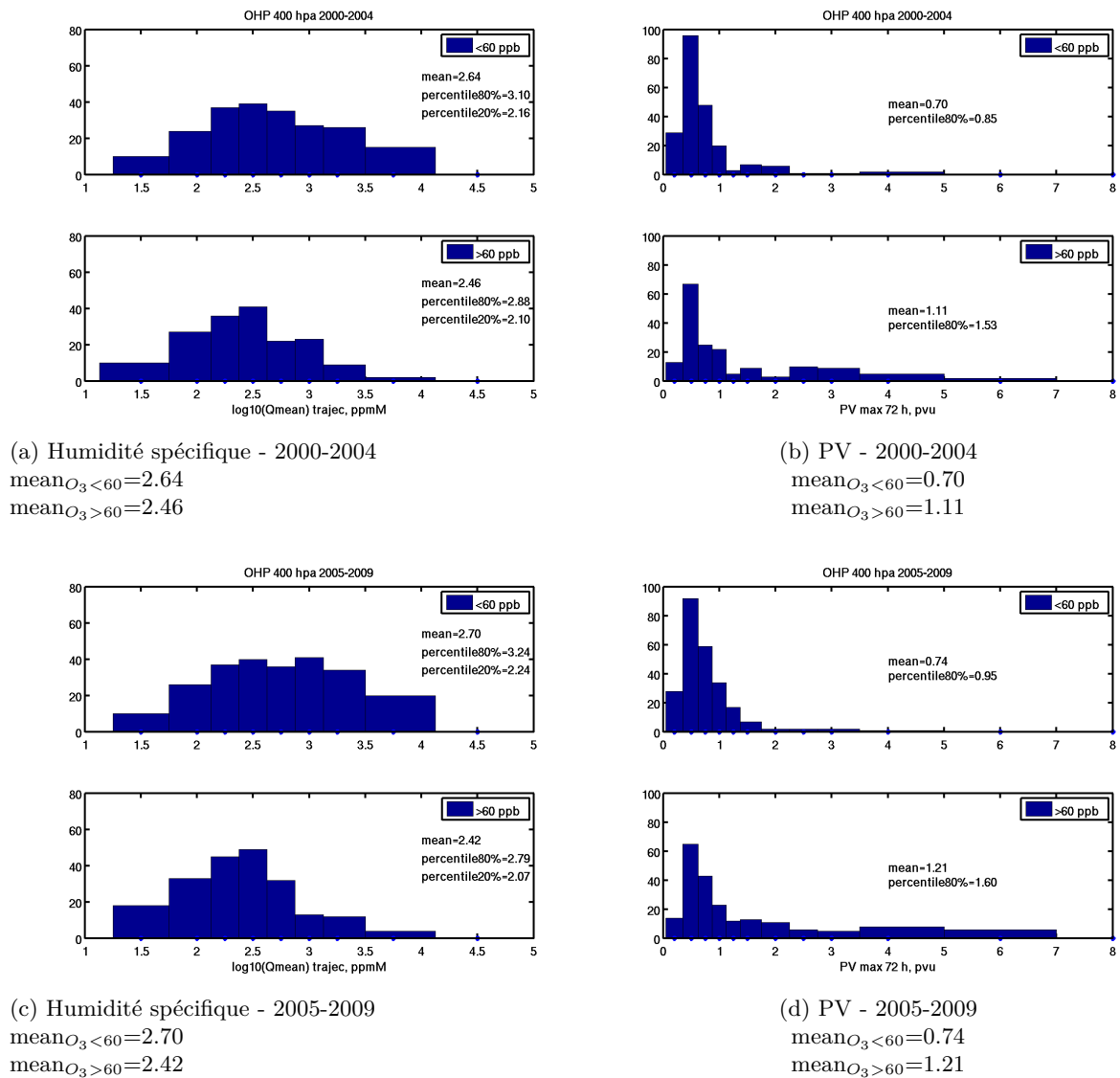
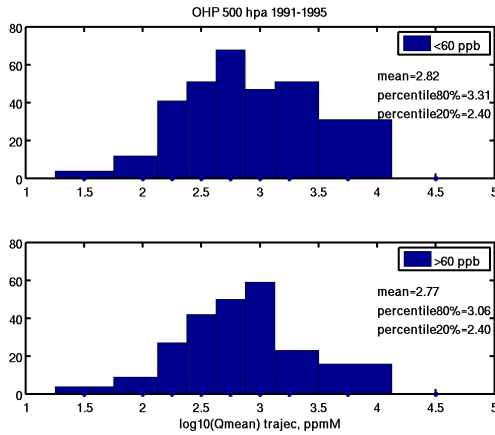
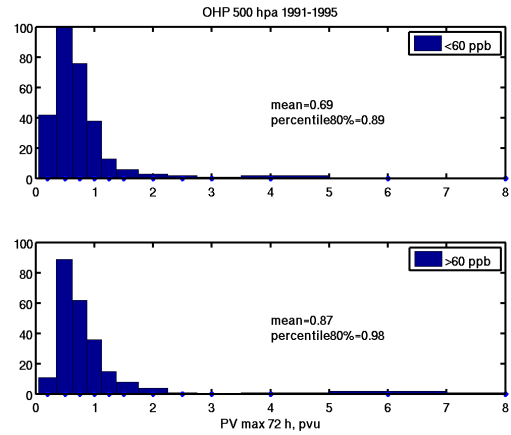


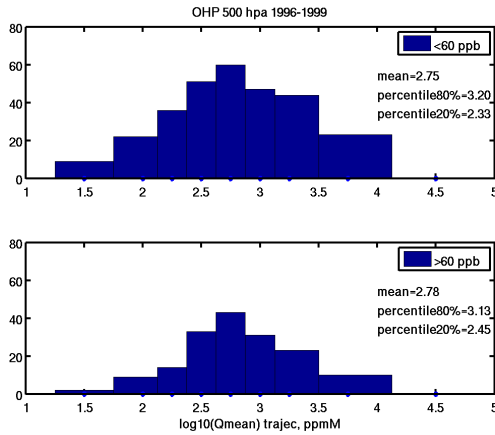
FIGURE 5.20: Histogrammes en occurrence d'humidité spécifique ( $\log_{10}(Q)$ ) et de PV (PVu) en fonction des teneurs en ozone ( $< 60$ ppb et  $> 60$ ppb) à 400 hPa pour les périodes (a),(b) 2000-2004, (c),(d) 2005-2009. Les moyennes (*mean*) et les percentiles à 80% (*percentile80%*) et à 20% (*percentile20%*) sont reportés sur les figures.



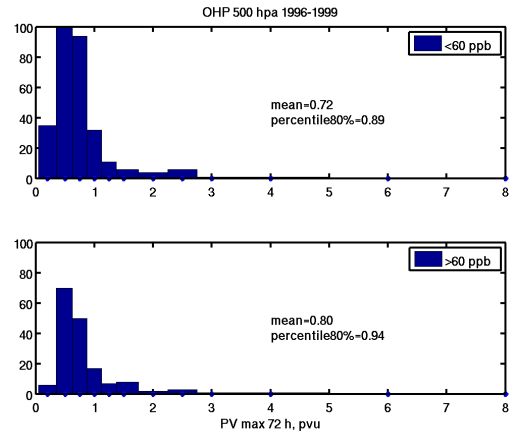
(a) Humidité spécifique - 1991-1995  
 $mean_{O_3 < 60} = 2.82$   
 $mean_{O_3 > 60} = 2.77$



(b) PV - 1991-1995  
 $mean_{O_3 < 60} = 0.69$   
 $mean_{O_3 > 60} = 0.87$

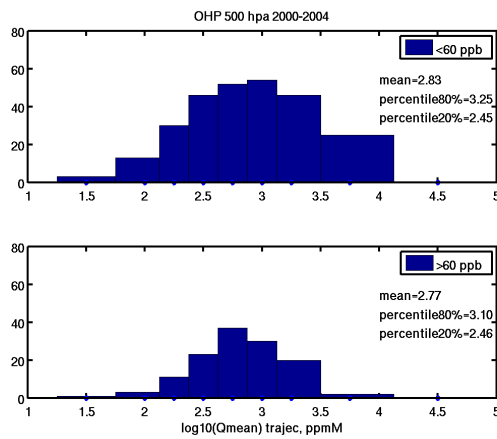


(c) Humidité spécifique - 1996-1999  
 $mean_{O_3 < 60} = 2.75$   
 $mean_{O_3 > 60} = 2.78$

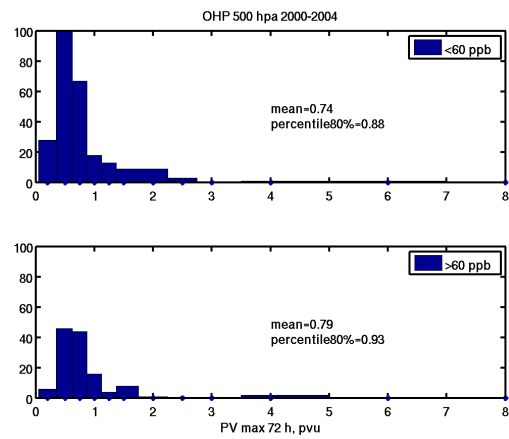


(d) PV - 1996-1999  
 $mean_{O_3 < 60} = 0.72$   
 $mean_{O_3 > 60} = 0.80$

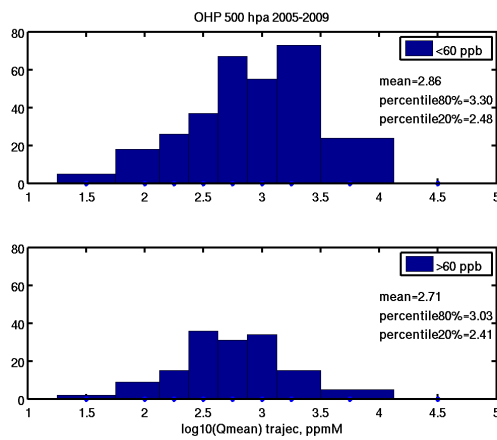
FIGURE 5.21: Histogrammes en occurrence d'humidité spécifique ( $\log_{10}(Q)$ ) et de PV (PVu) en fonction des teneurs en ozone ( $< 60$  ppb et  $> 60$  ppb) à 500 hPa pour les périodes (a),(b) 1991-1995, (c),(d) 1996-1999. Les moyennes ( $mean$ ) et les percentiles à 80% ( $percentile80\%$ ) et à 20% ( $percentile20\%$ ) sont reportés sur les figures.



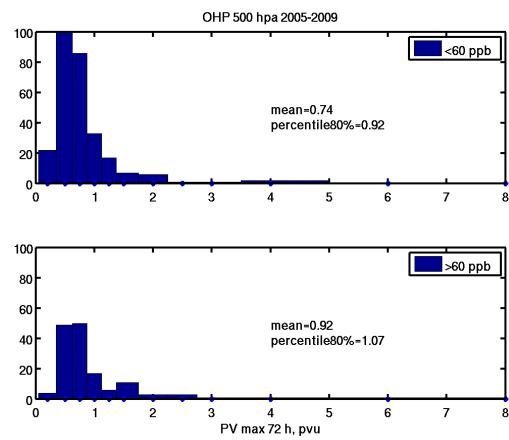
(a) Humidité spécifique - 2000-2004  
 $\text{mean}_{O_3 < 60} = 2.83$   
 $\text{mean}_{O_3 > 60} = 2.77$



(b) PV - 2000-2004  
 $\text{mean}_{O_3 < 60} = 0.74$   
 $\text{mean}_{O_3 > 60} = 0.79$

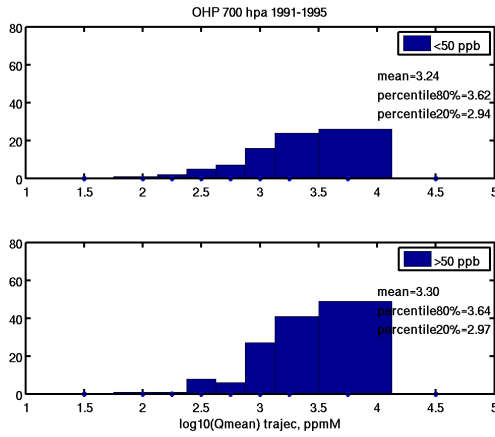


(c) Humidité spécifique - 2005-2009  
 $\text{mean}_{O_3 < 60} = 2.86$   
 $\text{mean}_{O_3 > 60} = 2.71$

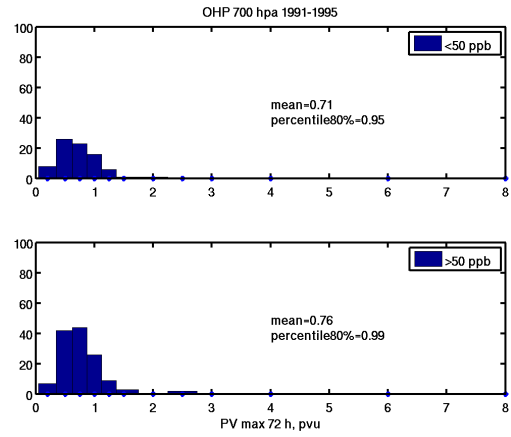


(d) PV - 2005-2009  
 $\text{mean}_{O_3 < 60} = 0.74$   
 $\text{mean}_{O_3 > 60} = 0.92$

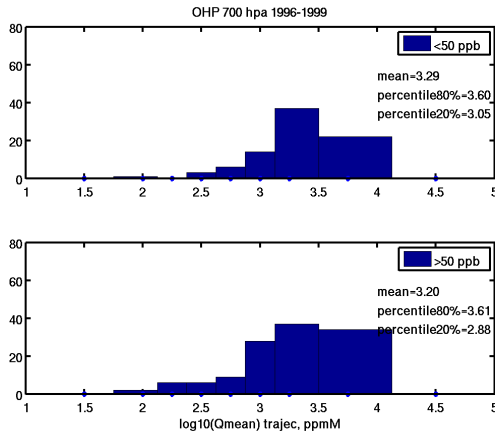
FIGURE 5.22: Histogrammes en occurrence d'humidité spécifique ( $\log_{10}(Q)$ ) et de PV (PVu) en fonction des teneurs en ozone ( $< 60$  ppb et  $> 60$  ppb) à 500 hPa pour les périodes (a),(b) 2000-2004, (c),(d) 2005-2009. Les moyennes ( $mean$ ) et les percentiles à 80% ( $percentile80\%$ ) et à 20% ( $percentile20\%$ ) sont reportés sur les figures.



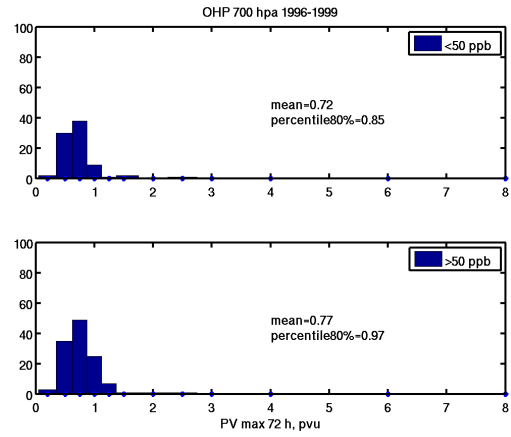
(a) Humidité spécifique - 1991-1995  
 $\text{mean}_{O_3 < 50} = 3.24$   
 $\text{mean}_{O_3 > 50} = 3.30$



(b) PV - 1991-1995  
 $\text{mean}_{O_3 < 50} = 0.71$   
 $\text{mean}_{O_3 > 50} = 0.76$

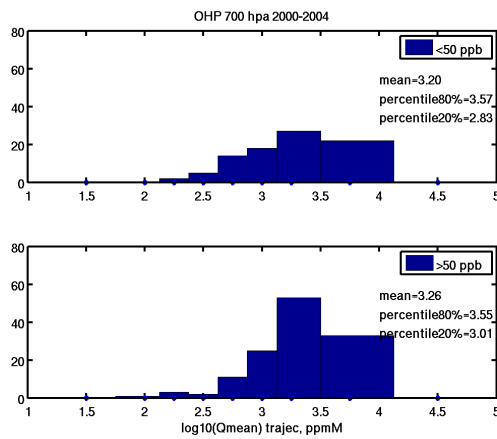


(c) Humidité spécifique - 1996-1999  
 $\text{mean}_{O_3 < 50} = 3.29$   
 $\text{mean}_{O_3 > 50} = 3.20$

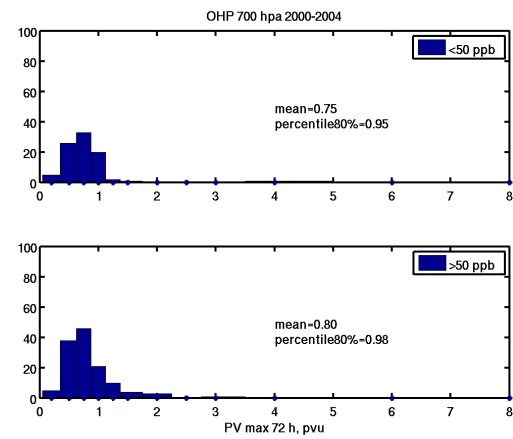


(d) PV - 1996-1999  
 $\text{mean}_{O_3 < 50} = 0.72$   
 $\text{mean}_{O_3 > 50} = 0.77$

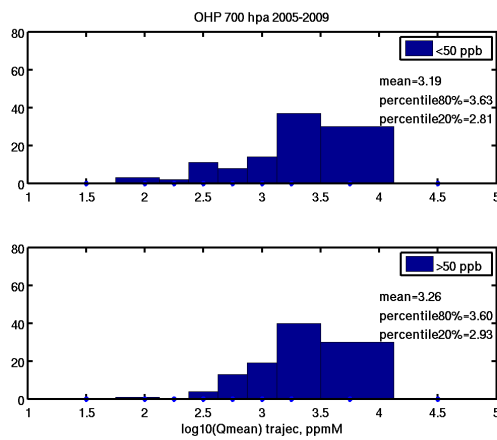
FIGURE 5.23: Histogrammes en occurrence d'humidité spécifique ( $\log_{10}(Q)$ ) et de PV (PVu) en fonction des teneurs en ozone ( $< 50\text{ppb}$  et  $> 50\text{ppb}$ ) à 700 hPa pour les périodes (a),(b) 1991-1995, (c),(d) 1996-1999. Les moyennes (*mean*) et les percentiles à 80% (*percentile80%*) et à 20% (*percentile20%*) sont reportés sur les figures.



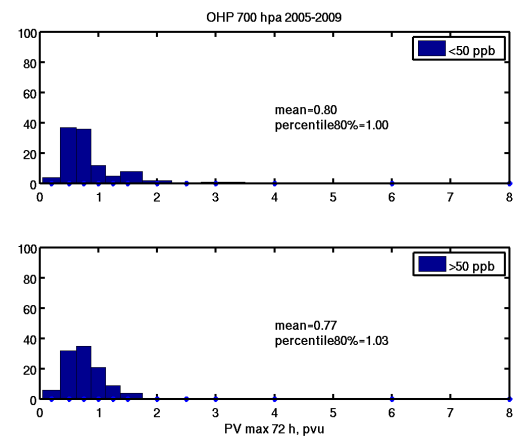
(a) Humidité spécifique - 2000-2004  
 $\text{mean}_{O_3 < 50} = 3.20$   
 $\text{mean}_{O_3 > 50} = 3.26$



(b) PV - 2000-2004  
 $\text{mean}_{O_3 < 50} = 0.75$   
 $\text{mean}_{O_3 > 50} = 0.80$



(c) Humidité spécifique - 2005-2009  
 $\text{mean}_{O_3 < 50} = 3.19$   
 $\text{mean}_{O_3 > 50} = 3.26$



(d) PV - 2005-2009  
 $\text{mean}_{O_3 < 50} = 0.80$   
 $\text{mean}_{O_3 > 50} = 0.77$

FIGURE 5.24: Histogrammes en occurrence d'humidité spécifique ( $\log_{10}(Q)$ ) et de PV (PVu) en fonction des teneurs en ozone ( $< 50\text{ppb}$  et  $> 50\text{ppb}$ ) à 700 hPa pour les périodes (a),(b) 2000-2004, (c),(d) 2005-2009. Les moyennes (*mean*) et les percentiles à 80% (*percentile80%*) et à 20% (*percentile20%*) sont reportés sur les figures.

d'air en moyenne plus sèches au cours du transport sont plus pauvres en ozone alors que c'est sur l'humidité spécifique mesurée à l'OHP que les masses d'air les plus humides sont détectées comme étant les plus riches en ozone.

La présence de concentrations d'aérosols établie à partir des observations CALIPSO est moins discriminante que ce que l'on anticipait puisque seules deux propriétés peuvent être vraiment utilisées :

- l'absence d'aérosol pour la source stratosphérique ou distante depuis l'Atlantique nord,
- la corrélation entre les faibles valeurs d'ozone et la présence de poussières désertiques ou de gros aérosols océaniques très diffusants.

Le rôle des masses d'air avec des niveaux détectables d'aérosols anthropiques est observé à 700 hPa dans les cas associés à des maxima d'ozone mais le faible nombre d'observations ne permet pas de conclure sur l'apport effectif de ces données. L'objectif serait donc maintenant de vérifier une telle relation en incluant les six ans d'observations par le lidar CALIOP et les mesures des lidar sols du réseau Earlinet.

Au chapitre 4, nous avons vu que l'ozone présente une variabilité saisonnière et inter-annuelle pouvant être liée à celle des régimes de transport depuis des régions différenciées dans leur contribution aux sources d'ozone. Dans ce présent chapitre, la variabilité inter-annuelle sur les corrélations entre l'ozone et les autres paramètres est difficilement détectable. Nous pouvons cependant noter, à partir des histogrammes de l'humidité spécifique moyennée et de la PV maximale le long des trajectoires, un contraste de l'impact de la source stratosphérique sur les concentrations d'ozone entre 1996-1999 et 2005-2009. À 500 hPa (5 km), pour les années de forte NAO, les variabilités d'ozone et d'humidité spécifique indiquent simultanément des maxima relatifs pour ces années. C'est dans les basses couches de la troposphère où le lien entre réduction/augmentation d'ozone et déficit/apport en humidité spécifique moyenne sur la trajectoire est plus efficace pour certains groupes d'années (2000-2004 et 2005-2009). La variabilité décennale de la vapeur d'eau mesurée à l'OHP dans les basses couches peut aussi être mise en relation avec la variabilité de l'ozone surtout pour la deuxième décennie (années 2000).

Ces travaux préliminaires ont donc permis d'étudier séparément l'apport des différentes variables pour expliquer la variabilité de l'ozone en y incluant une information sur l'origine géographique. Cette base de données doit cependant être agrandie (aérosols) et utilisée en couplant véritablement la PV, l'humidité spécifique mesurée localement et moyennée

sur la trajectoire, le secteur géographique et le contenu en aérosol pour mieux contraindre la tendance à long terme de la production photochimique d’ozone.





# Conclusion générale

Les mesures de profils verticaux d’ozone troposphérique de l’Observatoire de Haute-Provence (OHP) permettent pour la première fois d’utiliser deux instruments différents, le lidar et les sondes ECC pour analyser la variabilité inter-annuelle sur deux décennies. Ainsi, l’objectif de cette thèse a été l’analyse de ces deux jeux de données en les comparant puis en les combinant pour améliorer l’estimation des tendances à long terme des concentrations d’ozone en Europe.

Le lidar et les ECC ne mesurant pas dans les mêmes conditions (heure dans la journée, situations météorologiques), nous avons étudié le rôle de l’échantillonnage sur la variabilité des concentrations d’ozone en tenant compte de celle du transport. Nous avons ainsi analysé la variabilité de l’origine des masses d’air établie à partir du calcul de rétro-trajectoires et la variabilité de la hauteur de la tropopause thermique. Ce lien entre la variabilité de l’origine des masses d’air et celle des concentrations d’ozone à l’OHP a aussi été étudié grâce à une analyse multiparamètre mettant en jeu l’humidité spécifique des analyses ECMWF et des mesures locales, la vorticité potentielle et les aérosols.

## Conclusion sur la comparaison des mesures lidar et ECC

Le lidar fonctionne plusieurs fois par semaine après le coucher du soleil alors que les ECC sont lancés une fois par semaine à 10 h TU. Les profils verticaux obtenus par les deux instruments sont également différents en terme de résolution verticale et de gamme d’altitude. Le lidar mesure des profils de 3 à 14 km avec une résolution qui varie entre 200 m et 1 km selon l’altitude. Les ECC mesurent des profils du sol jusque dans la stratosphère avec une résolution verticale de 100 m. Si des campagnes d’inter-comparaison à l’OHP ont pu estimer des biais généralement positifs entre les ECC et le lidar, la contribution de cette thèse est la comparaison de ces deux types de mesure sur quatre périodes de quatre-cinq ans entre 1991 et 2008 et sur deux couches de la troposphère libre (4-6 et 6-8 km). On obtient un léger biais systématique sur les moyennes saison-

nières d'environ 1.3 ppb qui correspond au biais instrumental trouvé lors des campagnes d'inter-comparaison. Des différences plus grandes sont observées (7, 10 ppb) à certaines périodes et peuvent être expliquées par les différences d'échantillonnage des masses d'air. En effet, le lidar sous-échantillonne les masses d'air venant du sud par rapport aux ECC. Et le nombre réduit d'observations des ECC ne permet pas de reproduire l'ensemble de la variabilité de l'ozone. Ainsi, la période 1991-1995, qui présente les plus faibles différences d'ozone sur les moyennes saisonnières, correspond bien aux plus faibles différences en terme de transport. Ceci indique aussi que les différences d'ozone trouvées à la période 1991-1995 correspondent plus véritablement à des différences purement instrumentales et le biais systématique calculé en moyennant ces différences est de  $-0.6$  ppb ( $< 1.3$  ppb). La bonne répartition dans le temps des deux jeux d'observations et le faible biais instrumental comparé aux erreurs d'échantillonnage montre que la combinaison des deux jeux de données est possible et qu'elle permet l'élargissement de la base de données à un plus grand nombre de situations météorologiques.

### **Conclusion sur la variabilité inter-annuelle et la tendance de l'ozone à l'OHP**

Pour conduire l'étude de la variabilité inter-annuelle, nous avons moyenné les concentrations d'ozone sur trois couches de la troposphère libre (2-4, 4-6 et 6-8 km) et une couche d'1 km au sol, et toujours quatre périodes entre 1991 et 2010 en tenant des mesures ECC pour les années 2009-2010 et des mesures d'un analyseur ozone au sol entre 1998 et 2010. Nous avons tout d'abord étudié l'évolution des variations saisonnières moyennées sur des périodes de cinq ans, puis pour étudier les tendances d'ozone sur vingt ans, nous avons utilisés les moyennes annuelles désaisonnalisées.

Nous avons montré dans un premier temps que l'essentiel de la variabilité inter-annuelle de l'ozone est liée à celle du transport, soit au travers de l'étude de la NAO et de la hauteur de la tropopause, soit des origines géographiques des masses d'air. Dans la moyenne et la haute troposphère, les rôles de la NAO et de la hauteur de la tropopause semblent être plus en cohérence avec les variations d'ozone selon les saisons utilisées. Par ailleurs, aucune tendance n'est détectée sur les moyennes désaisonnalisées à ces altitudes.

À 3 km d'altitude, une tendance négative en été et sur les moyennes annuelles est observée. Elle semble être pilotée par l'augmentation de l'influence des masses d'air venant du sud qui sont par ailleurs associées à des teneurs en ozone de plus en plus faibles au cours du temps. Cette tendance est également observée près du sol et elle est comparable à d'autres sites alpins (Logan et al., 2012). Une étude portée par Wilson et al. (2012)

montre aussi un gradient nord/sud sur les tendances d'ozone au sol.

Par ailleurs, le fait d'observer le même signal et près du sol, couplé à une variation significative de la forme du profil d'ozone près du sol, nous a conduit à étudier la variabilité de la hauteur de mélange déduite des profils d'humidité spécifique et de température potentielle. Nous avons trouvé une augmentation de la hauteur de la couche de mélange qui peut expliquer le changement du gradient d'ozone entre 0 et 2 km d'altitude. Ainsi, la décroissance à 3 km est davantage liée à l'évolution des concentrations en surface qu'à celles existantes dans la troposphère libre sur la période de 2000 à 2009.

### **Conclusion sur l'analyse multiparamètre des caractéristiques des masses d'air sondées à l'OHP**

L'analyse multiparamètre a été conduite en utilisant l'humidité spécifique, la vorticité potentielle et les aérosols. L'humidité spécifique est à la fois mesurée soit l'OHP, soit à Nîmes (pour les jours de mesures lidar) et calculée le long de rétro-trajectoires de 3 jours calculées par le modèle FLEXTRA pour disposer d'une humidité moyenne sur 48 h. La vorticité potentielle est également calculée le long de ces rétro-trajectoires pour détecter l'existence d'un maximum de vorticité caractéristique d'une intrusion d'air stratosphérique. La présence d'aérosols est détectée par le lidar CALIOP à bord du satellite CALIPSO en utilisant la rétrodiffusion à 532 nm, pour une plus courte période entre 2006 et 2008.

L'humidité spécifique et la vorticité potentielle permettent d'expliquer une partie de la variabilité d'ozone. En effet, l'assèchement et les maxima de PV sont associés aux valeurs d'ozone inférieures à 60 ppbv au-dessus de 500 hPa, et nous notons un changement du signe de la pente de la droite de régression des diagrammes de dispersion ozone/humidité spécifique moyenne sur la trajectoire, en dessous de 500 hPa. En revanche, l'apport du paramètre aérosols est moins discriminant que l'on pouvait pensé car seules deux propriétés peuvent être utilisées : l'absence d'aérosol pour les fortes valeurs d'ozone liées aux sources stratosphériques ou distante depuis l'Atlantique nord et la présence de poussière désertique ou d'aérosols de grandes tailles et très diffusant pour les faibles valeurs d'ozone. Le lien entre les maxima d'ozone et la présence d'aérosols modérément diffusant reste à étudier sur un jeu de données plus étendu.

Si l'on étudie la variabilité inter-annuelle suivant les périodes, on ne distingue pas de lien vraiment significatif entre l'ozone et les autres paramètres dans la haute troposphère en particulier sur les apports d'air stratosphérique (vorticité potentielle et humidité). Mais

dans les basses couches, la variabilité de l'humidité sur une période de dix ans est assez similaire à celle de l'ozone surtout après 2000. Ceci a pu être mis en évidence à la fois sur l'étude des moyennes annuelles d'humidité spécifique mesurée à l'OHP et des moyennes d'humidité spécifique intégrée le long des trajectoires.

### **Perspectives**

Nous avons montré un lien entre la variabilité du transport et celle de l'ozone mais cette analyse demande à être approfondie par une étude sur le lien entre l'ozone et l'indice climatique en prenant en compte à la fois le transport, les émissions et l'efficacité de la production d'ozone en utilisant des modèles de climat tels que LMDz-Inca et MO-CAGE. L'analyse des paramètres complémentaires a montré son potentiel à caractériser une partie de la variabilité de l'ozone des masses d'air à l'OHP. Néanmoins, cette étude demande à être approfondie en déterminant la source des variabilités propres à chacun des paramètres pour conduire une véritable analyse statistique multivariées (Colette et al., 2005). D'autre part, l'étude préliminaire sur le paramètre aérosol doit être complétée en améliorant la statistique avec une plus grande base de mesures lidar aérosol : CALIOP (2006-2012) et mesures au sol du réseau Earlinet (SIRTA, stations espagnoles par exemple). L'analyse des épaisseurs optiques du réseau de photomètre AERONET est aussi envisageable pour identifier le rôle respectif de l'aérosol de pollution et des poussières désertiques.

# Bibliographie

- G. Ancellet and M. Beekmann. Evidence for changes in the ozone concentrations in the free troposphere over southern france from 1976 to 1995. *Atmos. Environ.*, 31(17) : 2835–2851, 1997.
- G. Ancellet and F. Ravetta. On the usefulness of an airborne lidar for O<sub>3</sub> layer analysis in the free troposphere and the planetary boundary layer. *J. Environ. Monit.*, 5 :47–56, 2003.
- G. Ancellet, A. Papayannis, J. Pelon, and G. Megie. DIAL tropospheric ozone measurement using a Nd :YAG laser and the Raman shifting technique. *J. Atmos. Ocean. Tech.*, 6(5) :832–839, 1989.
- A. M. Bass and R. J. Paur. The ultraviolet cross-sections of ozone. i. the measurements. ii - results and temperature dependence. In C. S. Zerefos & A. Ghazi, editor, *Atmospheric ozone ; Proceedings of the Quadrennial*, pages 606–616, 1985.
- M. Beekmann, G. Ancellet, and G. Mégie. Climatology of tropospheric ozone in southern europe and its relation to potential vorticity. *J. Geophys. Res.*, 99(D6) :12841–12, 1994a.
- M. Beekmann, G. Ancellet, G. Megie, HGJ Smit, and D. Kley. Intercomparison campaign of vertical ozone profiles including electrochemical sondes of ecc and brewer-mast type and a ground based uv-differential absorption lidar. *J. Atmos. Chem.*, 19(3) :259–288, 1994b.
- M. Beekmann, C. Abonnel, G. Duverneuil, F. EidelimanP, N. FritzE, et al. Intercomparison of tropospheric ozone profiles obtained by electrochemical sondes, a ground based lidar and an airborne uv-photometer. *Atmos. Environ.*, 29(9) :1027–1042, 1995.
- M. Beekmann, G. Ancellet, S. Blonsky, D. De Muer, A. Ebel, H. Elbern, J. Hendricks, J. Kowol, C. Mancier, H.G.J. Smit, P. Speth, T. Trickl, and P. Van Haver. Regional

- and global tropopause fold occurrence and related ozone flux across the tropopause. *J. Atmos. Chem.*, 28 :29–44, 1997.
- S. Bethan, G. Vaughan, and S. J. Reid. A comparison of ozone and thermal tropopause heights and the impact of tropopause definition on quantifying the ozone content of the troposphere. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 122(532) :929–944, 1996. ISSN 1477-870X. doi : 10.1002/qj.49712253207. URL <http://dx.doi.org/10.1002/qj.49712253207>.
- P. Brasseur, John J. Orlando, and Geoffrey S. Tyndall. *Atmospheric chemistry and global change*. Oxford University Press, New York, US, 1999.
- A. Chevalier, F. Gheusi, R. Delmas, C. Ordóñez, C. Sarrazat, R. Zbinden, V. Thouret, G. Athier, and J.-M. Cousin. Influence of altitude on ozone levels and variability in the lower troposphere : a ground-based study for western europe over the period 2001–2004. *Atmos. Chem. Phys.*, 7(16) :4326, 2007.
- G. Clain, J. L. Baray, R. Delmas, R. Diab, J. Leclair de Bellevue, P. Keckhut, F. Posny, J. M. Metzger, and J. P. Cammas. Tropospheric ozone climatology at two southern hemisphere tropical/subtropical sites, (reunion island and irene, south africa) from ozone-sondes, lidar, and in situ aircraft measurements. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(5) :1723–1734, 2009.
- A. Colette and G. Ancellet. Impact of vertical transport processes on the tropospheric ozone layering above europe. Part II : Climatological analysis of the past 30 years. *Atmos. Environ.*, 39 :5423–5435, 2005.
- A. Colette, G. Ancellet, and F. Borchi. Impact of vertical transport processes on the tropospheric ozone layering above europe. Part I : Study of air mass origin using multivariate analysis, clustering and trajectories. *Atmos. Environ.*, 39 :5409–5422, 2005.
- O. R. Cooper, A. Stohl, M. Trainer, A. M. Thompson, J. C. Witte, S. J. Oltmans, G. Morris, K. E. Pickering, J. H. Crawford, G. Chen, R. C. Cohen, T. H. Bertram, P. Woolridge, A. Perring, W. H. Brune, J. Merrill, J. L. Moody, D. Tarasick, P. Nédélec, G. Forbes, M. J. Newchurch, F. J. Schmidlin, B. J. Johnson, S. Turquety, S. L. Baughcum, X. Ren, F. C. Fehsenfeld, J. F. Meagher, N. Spichtinger, C. C. Brown, S. A. McKeen, I. S. McDermid, and T. Leblanc. Large upper tropospheric ozone enhancements above midlatitude north america during summer : In situ evidence from the ions and mozaic ozone measurement network. *J. Geophys. Res.*, 111 :D24S05, 2006.

- O. R. Cooper, D. D. Parrish, A. Stohl, M. Trainer, P. Nédélec, V. Thouret, J. P. Cammas, S. J. Oltmans, B. J. Johnson, D. Tarasick, T. Leblanc, I. S. McDermid, D. Jaffe, R. Gao, J. Stith, T. Ryerson, K. Aikin, T. Campos, A. Weinheimer, and M. A. Avery. Increasing springtime ozone mixing ratios in the free troposphere over western north america. *Nature*, 463 :344–348, 2010.
- J. Cui, S.P. Deolal, M. Sprenger, S. Henne, J. Staehelin, M. Steinbacher, and P. Nédélec. Free tropospheric ozone changes over europe as observed at jungfrau-joch (1990–2008) : An analysis based on backward trajectories. *J. Geophys. Res.*, 116(D10) :D10304, 2011.
- R. Delmas, G. Mégie, and V.H. Peuch. *Physique et chimie de l'atmosphère*, volume 608. Belin, 2005.
- RG Derwent, PG Simmonds, AJ Manning, and TG Spain. Trends over a 20-year period from 1987 to 2007 in surface ozone at the atmospheric research station, mace head, ireland. *Atmos. Environ.*, 41(39) :9091–9098, 2007.
- P. Fabian and P. G. Pruchniewicz. Meridional distribution of ozone in the troposphere and its seasonal variations. *J. Geophys. Res.*, 82 :2063–2073, 1977. doi : 10.1029/JC082i015p02063.
- R. W. Falconer, P. D. ; Pratt. *A summary of research on the NASA-Global Atmospheric Sampling Program performed by the Atmospheric Sciences Research Center*. NASA, 1979.
- H. Gouget, J.-P. Cammas, A. Marenco, R. Rosset, and I. Jonquière. Ozone peaks associated with a subtropical tropopause fold and with the trade wind inversion : A case study from the airborne campaign tropoz ii over the caribbean in winter. *J. Geophys. Res.*, 101(D20) :25979–25993, 1996.
- G. Guerova, I. Bey, J.-L. Attié, R. V. Martin, J. Cui, and M. Sprenger. Impact of trans-atlantic transport episodes on summertime ozone in europe. *Atmos. Chem. Phys.*, 6 : 2057–2072, 2006.
- T. Halldorsson and J. Langerholc. Geometrical form factors for the lidar function. *Appl. Opt.*, 17(2) :240–244, 1978.
- J. D. Holdeman, G. D. Nastrom, and P. D. Falconer. An analysis of the first two years

- of gasp data. In *Presented at 4th Joint Conf. on Sensing of Environmental Pollutants, New Orleans, La., 6-11 Nov. 1977; sponsored by Am. Chem. Soc.*, pages 6–11, 1977.
- IPCC. *Climate Change 2007 : Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2007.
- P. Jeannet, R. Stübi, G. Levrat, P. Viatte, and J. Staehelin. Ozone balloon soundings at payerne (switzerland) : Reevaluation of the time series 1967–2002 and trend analysis. *J. Geophys. Res.*, 112(D11) :D11302, 2007.
- I. Jonquière. *Etude des sources et mécanismes de transport de l’ozone et de ses précurseurs, dans les régions tropicales, à partir des campagnes aéroportées TROPOZ I et II*. PhD thesis, Université Toulouse III, 1996.
- WD Komhyr, RA Barnes, GB Brothers, JA Lathrop, and DP Opperman. Electrochemical concentration cell ozonesonde performance evaluation during stoic 1989. *J. Geophys. Res.*, 100 :9231–9231, 1995.
- J. Li and J.X.L. Wang. A new north atlantic oscillation index and its variability. *Adv. Atmos. Sci.*, 20(5) :661–676, 2003.
- J. A. Logan, I. A. Megretskaia, A. J. Miller, G. C. Tiao, D. Choi, L. Zhang, R. Stolarski, G. J. Labow, S. M. Hollandsworth, G. E. Bodeker, et al. Trends in the vertical distribution of ozone : A comparison of two analyses of ozonesonde data. *J. Geophys. Res.*, 104(26) :373–326, 1999.
- J. A. Logan, J. Staehelin, I. A. Megretskaia, J.-P. Cammas, V. Thouret, H. Claude, H. De Backer, M. Steinbacher, H.-E. Scheel, R. Stübi, M. Fröhlich, and R. Derwent. Changes in ozone over europe : Analysis of ozone measurements from sondes, regular aircraft (mozaic) and alpine surface sites. *J. Geophys. Res.*, 117(D09301), 2012.
- A. Marenco. Variations of co and o<sub>3</sub> in the troposphere : Evidence of o<sub>3</sub> photochemistry. *Atmospheric Environment (1967)*, 20(5) :911 – 918, 1986. ISSN 0004-6981. doi : 10.1016/0004-6981(86)90275-1. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0004698186902751>.
- A Marenco, J.C Medale, and S Prieur. Study of tropospheric ozone in the tropical belt (africa, america) from stratoz and tropoz campaigns. *Atmospheric Environment*.



- Part A. General Topics*, 24(11) :2823 – 2834, 1990. ISSN 0960-1686. doi : 10.1016/0960-1686(90)90169-N. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/096016869090169N>.
- G. Megie and R. T. Menzies. Complementarity of uv and ir differential absorption lidar for global measurements of atmospheric species. *Appl. Opt.*, 19 :1173–1183, 1980. URL <http://www.opticsinfobase.org/ao/abstract.cfm?URI=ao-19-7-1173>.
- L.T. Molina and M.J. Molina. Absolute absorption cross section of ozone in the 185 to 350 nm wavelength range. *J. Geophys. Res.*, 91(D13) :14501–14508, 1986. doi : 10.1029/JD091iD13p14501. URL <http://dx.doi.org/10.1029/JD091iD13p14501>.
- J. Morland, M. Collaud Coen, K. Hocke<sup>1</sup>, P. Jeannet, and C. Mätzler<sup>1</sup>. Tropospheric water vapour above switzerland over the last 12 years. *Atmos. Chem. Phys.*, 9 :5975–5988, 2009.
- S.J. Oltmans, A.S. Lefohn, J.M. Harris, I. Galbally, H.E. Scheel, G. Bodeker, E. Brunke, H. Claude, D. Tarasick, B.J. Johnson, P. Simmonds, D. Shadwick, K. Anlauf, K. Hayden, F. Schmidlin, T. Fujimoto, K. Akagi, C. Meyer, S. Nichol, J. Davies, A. Redondas, and E. Cuevas. Long-term changes in tropospheric ozone. *Atmospheric Environment*, 40 (17) :3156 – 3173, 2006. ISSN 1352-2310. doi : 10.1016/j.atmosenv.2006.01.029. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231006001233>.
- C. Ordóñez, D. Brunner, J. Staehelin, P. Hadjinicolaou, JA Pyle, M. Jonas, H. Wernli, and ASH Prévôt. Strong influence of lowermost stratospheric ozone on lower tropospheric background ozone changes over europe. *Geophys. Res. Lett.*, 34(7) :L07805, 2007.
- A. Papayannis. *Etude expérimentale de la distribution verticale de l’ozone dans la troposphère par télédétection laser : application aux échanges stratosphère-troposphère et à la physico-chimie de la couche limite atmosphérique*. PhD thesis, Université Paris VII, 1989.
- D. D. Parrish, K. S. Law, J. Staehelin, R. Derwent, O. R. Cooper, H. Tanimoto, A. Volz-Thomas, S. Gilge, H.-E. Scheel, M. Steinbacher, and E. Chan. Long-term changes in lower tropospheric baseline ozone concentrations at northern mid-latitudes. *Atmos. Chem. Phys.*, 12(23) :11485–11504, 2012.

- F. S. R. Pausata, L. Pozzoli, E. Vignati, and F. J. Dentener. North atlantic oscillation and tropospheric ozone variability in europe : model analysis and measurements intercomparison. *Atmos. Chem. Phys.*, 12(23) :6357–6376, 2012.
- M. Pommier, C. Clerbaux, K. S. Law, G. Ancellet, P. Bernath, P.-F. Coheur, J. Hadji-Lazaro, D. Hurtmans, P. Nédélec, J.-D. Paris, F. Ravetta, T. B. Ryerson, H. Schlager, and A. J. Weinheimer. Analysis of iasi tropospheric o<sub>3</sub> data over the arctic during polarcat campaigns in 2008. *Atmos. Chem. Phys.*, 12 :7371–7389, 2012.
- F. Ravetta, G. Ancellet, J. Kowol-Santen, R. Wilson, and D. Nedeljkovic. Ozone, temperature and wind field measurements in a tropopause fold : comparison with a mesoscale model simulation. *Mon. Weather Rev.*, pages 2641–2653, 1999.
- F. Ravetta, G. Ancellet, A. Colette, and H. Schlager. Long range transport and tropospheric ozone variability in Western Mediterranean region during ITOP2004. *J. Geophys. Res.*, 12 :D10S46, 2007. doi : 10.1029/2006JD007724.
- C. Schnadt Poberaj, J. Staehelin, D. Brunner, V. Thouret, H. De Backer, and R. Stubi. Long-term changes in ut/l<sub>s</sub> ozone between the late 1970s and the 1990s deduced from the gasp and mozaic aircraft programs and from ozonesondes. *Atmos. Chem. Phys.*, 9 (23) :5343–5369, 2009.
- D. J. Seidel, C. O. Ao, and K. Li. Estimating climatological planetary boundary layer heights from radiosonde observations : Comparison of methods and uncertainty analysis. *J. Geophys. Res.*, 115(D16) :D16113, 2010.
- J.H. Seinfeld and S.N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 1326 pp. John Wiley, Hoboken, NJ, 1998.
- M. A. Shapiro, T. Hample, and A.J. Krueger. The arctic tropopause fold. *Mon. Weather Rev.*, 115 :444–454, 2004.
- PG Simmonds, RG Derwent, AL Manning, and G. Spain. Significant growth in surface ozone at mace head, ireland, 1987–2003. *Atmos. Environ.*, 38(28) :4769–4778, 2004.
- H.G.J. Smit, W. Straeter, B.J. Johnson, S.J. Oltmans, J. Davies, D.W. Tarasick, B. Hoegger, R. Stubi, FJ Schmidlin, T. Northam, et al. Assessment of the performance of ecc-ozonesondes under quasi-flight conditions in the environmental simulation chamber :

- Insights from the juelich ozone sonde intercomparison experiment (josie). *J. Geophys. Res.*, 112(20) :D19306, 2007.
- A. Stohl and T. Trickl. A textbook example of long-range transport : Simultaneous observation of ozone maxima of stratospheric and north american origin in the free troposphere over europe. *J. Geophys. Res.*, 104(D23) :30445–30462, 1999.
- Andreas Stohl and N'dri Ernest Koffi. Evaluation of trajectories calculated from ecmwf data against constant volume balloon flights during etex. *Atmos. Environ.*, 32(24) : 4151 – 4156, 1998. ISSN 1352-2310. doi : 10.1016/S1352-2310(98)00185-X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223109800185X>.
- Q. Tang and M. J. Prather. Tropospheric column ozone : matching individual profiles from aura omi and tes with a chemistry-transport model. *Atmos. Chem. Phys.*, 12 : 10441–10452, 2012.
- V. Thouret, J.P. Cammas, B. Sauvage, G. Athier, R. Zbinden, P. Nédélec, P. Simon, F. Karcher, et al. Tropopause referenced ozone climatology and inter-annual variability (1994–2003) from the mozaic programme. *Atmos. Chem. Phys.*, 6(4) :1051, 2006.
- L. J. Wilcox, B. J. Hoskins, and K. P. Shine. A global blended tropopause based on era data. part i : Climatology. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 138(664) :561–575, 2012. ISSN 1477-870X. doi : 10.1002/qj.951. URL <http://dx.doi.org/10.1002/qj.951>.
- RC Wilson, ZL Fleming, PS Monks, G. Clain, S. Henne, IB Konovalov, S. Szopa, and L. Menut. Have primary emission reduction measures reduced ozone across europe ? an analysis of european rural background ozone trends 1996–2005. *Atmos. Chem. Phys.*, 12 :437–454, 2012.
- K. Yoshino, D.E. Freeman, J.R. Esmond, and W.H. Parkinson. Absolute absorption cross-section measurements of ozone in the wavelength region 238–335 nm and the temperature dependence. *Planet. Space Sci.*, 36(4) :395–398, 1988. doi : 10.1016/0032-0633(88)90127-4. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032063388901274>.
- R. M. Zbinden, J.-P. Cammas, V. Thouret, P. Nédélec, F. Karcher, and P. Simon. Mid-latitude tropospheric ozone columns from the mozaic program : climatology and inter-annual variability. *Atmos. Chem. Phys.*, 6 :1053–1073, 2006.



# Annexes



## Annexe A

# Corrélation/Régression linéaire - Liaison entre deux variables quantitatives

### Différences entre corrélation et régression linéaire

Les principales différences portent sur la symétrie et la prédiction de la liaison. Elles sont résumées dans le tableau A.1 ci-dessous.

TABLE A.1: Table récapitulative des différences entre la corrélation et la régression linéaire.

	Corrélation	Régression
Variables	$X = \text{quantitative}$	$X = \text{quantitative}$
	$Y = \text{quantitative}$	$Y = \text{quantitative}$
Symétrie	Oui/Non	Non
	$Y$ liée à $X$	$Y$ dépend de $X$
	$X$ liée à $Y$	—
Exemples	$Y = \text{Ozone}$	$Y = \text{Ozone}$
	$X = \text{Vorticité potentielle ou humidité relative}$	$X = \text{Année}$
Prédiction	Non	Oui (équation)

### Condition d'utilisation

Trois critères doivent être vérifiés avant d'utiliser ces deux outils statistiques :

- l'indépendance des observations (condition d'application du test statistique) qu'il

- ne faut pas confondre avec l'indépendance des variables  $X$  et  $Y$  (hypothèse à tester)
- la liaison linéaire entre les variables  $X$  et  $Y$  (vérification empirique graphiquement)
- la distribution de  $Y$  normal et de variance constante pour chaque valeur de  $X$  (difficile à vérifier en pratique)

## Définitions

### Corrélation

Le coefficient de corrélation entre les deux variables  $X$  et  $Y$  est égal au rapport de la covariance de  $X$  et  $Y$ , et du produit non nul des écart-types de  $X$  et  $Y$ .

Le coefficient de corrélation dans la population totale est noté  $\rho$ .

$$\rho = \frac{cov(X, Y)}{\sqrt{var(X)var(Y)}} \quad -1 \leq \rho \leq 1 \quad (\text{A.1})$$

$X$  et  $Y$  sont indépendantes si  $\rho = 0$ .

Elles sont corrélées si  $\rho > 0$ , la liaison linéaire est alors croissante, ou bien si  $\rho < 0$ , la liaison linéaire est alors décroissante.

En réalité, le coefficient de corrélation est estimé à partir d'un échantillon issu de la population totale. Il est alors noté  $r$ .

Il est calculé à partir des estimations de la covariance et des variances de  $X$  et  $Y$  dans l'échantillon.

$$r = \frac{cov_r(X, Y)}{\sqrt{S_X^2 S_Y^2}} \quad (\text{A.2})$$

avec

$$cov_r(X, Y) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - m_X)(y_i - m_Y)}{(n - 1)} \quad (\text{A.3})$$

$$S_X^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - m_X)^2}{(n - 1)} \quad (\text{A.4})$$

$$S_Y^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - m_Y)^2}{(n - 1)} \quad (\text{A.5})$$



$n$  étant l'effectif de l'échantillon.

Après avoir été estimé, il faut déterminer si le coefficient de corrélation  $\rho$  dans la population totale est significativement non nul.

Pour cela on établit un test de *student*.

Tout d'abord, nous définissons deux hypothèses :

- $H_0$  (hypothèse nulle) :  $\rho = 0$  (absence de liaison linéaire entre  $X$  et  $Y$ )
- $H_1$  bilatérale :  $\rho \neq 0$  (existence d'une liaison entre  $X$  et  $Y$ )

Puis nous cherchons à savoir à partir de quelle probabilité l'hypothèse nulle est rejetée.

Le rapport de l'estimateur du coefficient de corrélation  $r$  et son écart-type suit une loi de *student* à  $(n - 2)$  degrés de liberté, avec  $n$  l'effectif de l'échantillon.

$$t_0 = \frac{r}{S_r} = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (\text{A.6})$$

avec

$$S_r = \sqrt{\frac{1-r^2}{n-2}} \quad (\text{A.7})$$

Le test du coefficient de corrélation consiste à comparer  $t_0$  avec la valeur seuil  $t_\alpha$  de la table de *student* à  $(n - 2)$  degrés de liberté. La probabilité  $\alpha$  est alors déterminée.

Si  $P < \alpha$  alors  $H_0$  est rejetée.

Exemple :

Si  $\alpha = 0.05$  alors le coefficient de corrélation est non nul avec une probabilité de 95%.

## Régression linéaire

La régression linéaire est utilisée dans le cas où la liaison entre les variables  $X$  et  $Y$  est asymétrique :  $Y$  dépend de  $X$ .

Cette liaison entre les variables dépendante  $Y$  et indépendante  $X$  peut être modélisée par une fonction de type  $Y = \alpha + \beta X$  avec

$Y$  : la variable expliquée,

$X$  : la variable explicative,

$\alpha$  : l'ordonnée à l'origine (valeur de  $Y$  pour  $X = 0$ ),

$\beta$  : la pente de la régression linéaire (variation moyenne de la valeur de  $Y$  pour une augmentation d'une unité de  $X$ ).

La droite de régression est estimée par la méthode des moindres carrés qui consiste à minimiser les écarts des points à la droite.

La pente et l'ordonnée à l'origine sont donc estimées et sont alors notées  $b$  et  $a$ .

L'estimation de la pente est égale au rapport de la covariance de  $X$  et  $Y$ , et de la variance de  $X$ .

$$b = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\text{var}(X)} \quad (\text{A.8})$$

La droite de régression a la propriété de passer par le point moyen, de coordonnées  $(m_X, m_Y)$ . L'estimation de l'ordonnée à l'origine est déduite de l'estimation  $b$  de la pente et du point moyen.

$$a = m_Y - bm_X \quad (\text{A.9})$$

Une fois estimée, la droite de régression est testée pour déterminer si la liaison linéaire entre les variables  $X$  et  $Y$  est significativement non nulle. Pour cela, deux hypothèses sont définies.

- $H_0$  (hypothèse nulle) :  $\beta = 0$  (droite de régression horizontale,  $Y = \alpha$ )
- $H_1$  :  $\beta \neq 0$

De la même façon que pour le coefficient de corrélation, nous cherchons à savoir à partir de quelle probabilité l'hypothèse nulle est rejetée.

Le rapport de l'estimateur de la pente de la droite de régression linéaire  $b$  et son écart-type suit une loi de *student* à  $(n - 2)$  degrés de liberté, avec  $n$  l'effectif de l'échantillon.

$$t_0 = \frac{b}{S_b} = \frac{b}{\sqrt{\frac{S_Y^2}{S_X^2} - b^2}} \quad (\text{A.10})$$

avec

$$S_b = \sqrt{\frac{\frac{S_Y^2}{S_X^2} - b^2}{n - 2}} \quad (\text{A.11})$$

Le tableau A.2 résume les propriétés des deux méthodes statistiques complémentaires, la corrélation et la régression linéaire. Elles sont utilisées dans cette thèse pour faire l'étude des tendances d'ozone et de ses variabilités liées à celles de l'humidité spécifique,

TABLE A.2: Table récapitulative des propriétés de la corrélation et de la régression linéaire.

	Corrélation	Régression
Variables	quantitatives symétriques/asymétriques	quantitatives asymétriques
Test	coefficient de corrélation $-1 \leq r \leq 1$	Pente de la droite de régression
Prédiction	non	oui
Conditions	indépendance des observations liaison linéaire distribution conditionnelle normale et de variance constante	

la vorticité potentielle et les aérosols.



## Annexe B

### Article

Analysis of 20 years of tropospheric ozone vertical profiles by lidar and ECC at Observatoire de Haute Provence (OHP) 44°N, 6°E (to be submitted)

# Analysis of 20 years of tropospheric ozone vertical profiles by lidar and ECC at Observatoire de Haute Provence (OHP) 44N, 6E (to be submitted)

A. Gaudel, G. Ancellet et S. Godin-Beekmann

## 1 Introduction

Tropospheric ozone is important both as an oxydant and as a greenhouse gas. It may have implications for human health and vegetation, and is a significant contributor to climate change (IPCC, 2007).

Understanding ozone variability and trend is still a relevant question considering recent evolution in ozone precursors anthropogenic emissions and effect of climate change on biogenic emissions.

In Europe, ozone trend is determined with UV absorption method at ground level and in the free troposphere with ozonesondes or with service aircraft.

At surface sites like Jungfraujoch (3580 m, Switzerland) (Cui et al., 2011), Mace Head (8 m, Ireland) (Derwent et al., 2007) and Zugspitze (2962 m, Germany) (Chevalier et al., 2007), they all show an increase in the 90's and a decrease or no trend in the 2000's. Wilson et al., 2012, found different signs of surface ozone trend between 1996 and 2005 with low or negative trends in Spain and Hungary and positive trends in central Europe.

For the free troposphere, where ozone is measured by Brewer Mast (BM) and ECC ozonesondes, Jeannet et al., 2007, found a positive trend between 1990 and 2002 at Payerne (Switzerland) although depending on season and altitude. Logan et al., 2012, analyse several stations data sets and find negative trend for the Alpine sites at Payerne and Hohenpeissenberg (Germany) at all altitudes between 1998 and 2008. However, they didn't find the same pattern at Uccle (Belgium) and at De Bilt (Netherlands). The relative role of instrumental differences and of small scale changes in the regional ozone trends is still unclear.

Tropospheric ozone concentrations will depend on many factors like the Stratosphere-Troposphere Exchange (STE), the biomass burning and the anthropogenic emissions and their transport. Although STE drive a significant part of variability (Beekman et al., 1994 and Ordoniez et al., 2007), its role in ozone trend is less obvious (Colette et al., 2005). Recent studies in North America show that increase of biomass burning (e.g. over Eurasia)

lead to a significant ozone increase but the link with ozone trend is not yet established (Oltmans et al., 2010 and Parrington et al., 2011). North America and Asia pollutions can affect European ozone (Auvray et al., 2005 and Ravetta et al., 2007) but as it is shown in Wilson et al., 2012, correlation is not always found between trends of ozone and of its precursors. Indeed, they find positive correlation in Austrian sites, negative correlation in Spain and no correlation in the rest of Europe.

Several studies tried to address how instrumental errors can change trend assessment.

Differences in preparation between ozonesondes used at several European sites with both Brewer Mast (BM) and ECC can change the ozone concentration by more than 5 % (Smit et al., 2007, Liu et al., 2009). It may explain the significant intersite ozone differences in Europe (Logan et al., 1999). Small differences are also noticed comparing ECC ozonesondes with Measurement of Ozone and Water Vapor by Airbus In-service Aircraft (MOZAIC) and alpine surface sites measurements in Europe during 90's and 2000's (Logan et al., 2012). There is however a good agreement in climatology of ozone at global scale comparing Ozone Sounding Network (OSN) and MOZAIC (Thouret et al., 1998). A short 5 years time serie of balloon-borne electrochemical sondes and UV-DIAL lidar for remote sensing is discussed in Ancellet et al., 1997. Although the differences are within the instrument accuracy, the record was too short to discuss the link with trends.

It is in this context that we have undertaken an ozone trend study for the OHP station where regular lidar and ECC ozonesondes are available since 1990. A comparison of ozone trend and seasonal variability for these two instruments have not been made before using such a long time serie.

Furthermore, OHP is a good station to characterize the Mediterranean basin where there is a significant anomaly of tropospheric ozone (Lelieveld et al., 2000, Langner et al., 2012).

In the first section, the tropospheric ozone data sets are described including a description of the data analysis method, then we discuss the transport pattern influencing OHP distinguishing ECC and lidar data (section 3). Results on the comparison of the lidar and ECC data set in term of interannual variability are given in section 4. Interannual variability with both instruments combined is discussed in section 5 using transport analysis developed in section 3. In section 6, results of the ozone long term trend at OHP are shown. We give conclusions and perspectives in section 7.

## 2 The tropospheric ozone data base

### 2.1 ECC ozonesonde

Electrochemical ozone sonde have been used since 1991 to measure the ozone vertical profile at OHP every week. The ECC was manufactured by

Science Pump Corporation (SPC) for the period 01/1991-03/1997 and by ENSCI (Z type) thereafter. The ECC was prepared according to the NOAA guidelines with a 1% KI solution Komhyr95. The meteorological radiosondes were manufactured by VAISALA from 01/1991-07/2007 (A-Humicap RS80 type until 01/1997 and H-Humicap after 01/1997) and by MODEM (M2K2C type) thereafter. In 03/1996, the cathode sensing volume was changed switching from a  $2.5 \text{ cm}^{-3}$  to a  $3 \text{ cm}^{-3}$ , with the corresponding changes for the correction of the pump efficiency with decreasing pressure. A better sonde time response is expected for the former volume, but the sonde accuracy in the stratosphere becomes less reliable when significant sensing solution evaporation is encountered. This modification will not significantly change the tropospheric ozone accuracy. Although a consistent value of the KI solution was used for the full record, change of the SPC to a ENSCI may introduce a 5-10% ozone overestimate for the ENSCI relative to the SPC in the troposphere according to [?]. The correction factor (fc) is calculated using a normalization of the total ozone from the sonde to the total ozone measured by a Dobson spectrophotometer at OHP. Sonde data in the troposphere are not multiplied by this factor which is strongly sensitive to the sonde response in the stratosphere. The time evolution of fc shows a general decrease of the order of 5% during the 20 year period which may corresponds to the use of the ENSCI sonde after 03/1997 (Fig. 1). We do not notice a major change when using the Modem radiosonde instead of the Vaisala sonde in 2007. Sounding with fc larger than 1.25 will not be considered in this work as they may correspond to unreliable ECC sondes.

## 2.2 UV DIAL lidar

A lidar instrument was developed in 1989 by [?]. Ozone is measured between 3 and 14 km with a UV DIAL technique using two wavelengths : 289 nm and 299 nm from 1990 to 1993 and 289 nm 316 nm from 1993 until now. The latter wavelength pair was generated with a single Raman cell filled with Deuterium and pumped with the 4th harmonic of a Nd-YAG laser. This pair provided lower systematic errors at ranges lower than 5 km where data are sensitive to different misalignment between the two lasers beam and the telescope axis. The 316 nm wavelength is also not sensitive to the ozone absorption in the troposphere and better suited for the detection of strong aerosol layers. Ozone data are removed in such layers to minimize the systematic error due an aerosol interference in the DIAL measurement. Data are usually recorded during at least one hour just after sunset to reduce the skylight noise at the 316 nm wavelength. The lower bound of the measurement range is chosen to minimize the effect of the overlap function between the laser beam and the telescope field of view and the upper bound corresponds to the detection of a lidar signal well above the zero level. The calculation of the ozone mixing ratio depends on the ozone absorption cross section and



on the atmospheric molecular density. The former is taken from [?] including the temperature sensitivity calculated with a standard atmospheric model for temperature. The latter is calculated using the nighttime radiosounding at the WMO Nimes station (43°51'N, 04°24'E) located 100 km west of OHP. The uncertainty on the absorption cross section are within 1.5% for several studies near 290 nm yoshino88. The error relative to the use of the mixing ratio instead of the molecular density is less than 1% assuming a 2 K difference between the temperature profile in Nimes and OHP. The reported error on the ozone measurements is only the statistical error relative to the lidar signal to noise ratio. This error increases with altitude. In this work we do not consider data above the tropopause and the statistical error always remains less than 10%. The measurement characteristics are given in table 1. A major upgrade in the processing algorithm was made in 1996 but comparison of the new software was done for the year 1996 without showing significant differences. Several intercomparison campaigns were organized at OHP showing differences between individual profiles less than 15% in the free troposphere (ozone concentration in the 50-70 ppb range) between the lidar and the ECC Beekmann94b, Beekmann95. The ozone ECC values are larger than lidar ones. Using error analysis and results from intercomparison campaigns, the precision of the lidar measurement was estimated to be better than 9%. The accuracy is of the order of  $5 \pm 5$  ppb considering the known systematic error of a UV DIAL lidar Ancellet2003.

### 2.3 Ground based UV photometer

A UV photometer was installed at OHP in December 1997 (Thermoelectron 49 C). The sampling line is installed at 8 m above ground on the roof of the lidar building located in a remote place of the Observatoire near the top of a hill surrounded by small evergreen oak trees. The line is equipped with a teflon filter to remove contamination by aerosol particles. This instrument was controlled every other year against an instrument owned by Thermoelectron. The detection limit and precision are of the order of 1 ppb. Data are missing from 02/2002 to 08/2003 and from 01/2005 to 05/2005 because of instrument breakdowns and repairs.

### 2.4 Methodology for the data analysis

As lidar and ECC have been operated in the same place at OHP from 1991 to 2008, we have 18 years of ozone data with an even sampling over each year with both instruments. We first study the interannual variability using the two records separately and then we will verify if it is possible to combine them to increase the number of data and to reduce the sampling bias of each instrument.

Our analysis is based on comparison of seasonal means (winter=DJF), for

each periods of 4 or 5 years. These periods are 1991-1995, 1996-1999, 2000-2004 and 2005-2008. They are chosen to have enough vertical profiles to discuss the variability of the seasonal means. Figure 2 shows us the number of profil for each instrument, period and season. Before 2000, lidar much more sampled troposphere than ECC. Thereafter, both instruments present 50 profiles in average which is enough to discuss differences larger than 3 ppb in seasonal means assuming an ozone variability of 20-25 ppb. However, we can notice three periods with low number of profil : summer and fall 2005-2008 for ECC and fall 2000-2004 for lidar.

For both instruments, ozone concentrations are first averaged in 3 layers of 2 km width in the free troposphere : 2-4 km, 4-6 km et 6-8 km. The top boundary at 8 km for the third layer is chosen to avoid taking into account the masses above the tropopause. Because lidar data become less reliable below 3 km, only ECC data are considered for the 2-4 km layer. Furthermore, lidar data are not yet available for the period 2009-2010.

Ozone at ground level is measured with ECC and UV photometer. To compare the two data sets, the UV photometer data are taken at the day of ECC sounding and we average the vertical profiles from the ECC data in the layer 0.6-1.6 km.

In addition to the comparison of the 2-km layer averages, the stratification of ozone profile in the free troposphere (3-9 km) is also determined in order to give an information on the variability of vertical mixing. It is quantified by taking the number of ozone peaks per profile. These peaks are present if the ozone values are 10 ppb above a linear fit to the tropospheric ozone profile. For exemple, a stratification equal to 0.5 means that 1 profile out of 2 shows one peak in average. The differences of seasonal means of ozone peaks can be then compared for each instrument and each period.

The transport variability is characterized in this analysis by retro-trajectory calculations. The air mass 4-day backward trajectories were calculated via the British Atmospheric Data Center (BADC) for three altitude levels : 700, 500, 300 hPa. Before 1994, BADC use the ECMWF ERA-15 archive with 3D wind fields on a grid  $2.5 \times 2.5$ . Thereafter, it uses ECMWF 1.125 op archive (operational data) source whose the grid is  $1.125 \times 1.125$ . For our coarse air mass origin discrimination, it will not significantly affect the interannual variability.

The role of large scale dynamics variability is also addressed by considering the seasonal averages of the tropopause height and the NAO index. The latter is taken from Li and Wang et al., 2003. They define a new North Atlantic Oscillation (NAO) index, the NAOI, as the differences of normalized sea level pressures regionally zonal-averaged over a broad range of longitudes 80W 30E. A comparison of six NAO indices indicates that the new NAOI provides a more faithful representation of the spatial-temporal variability associated with the NAO on all timescales. The NAO index used for our study is an annual mean since it is more significant than the sprinf/summer mean as the

winter season . Finally, the mixing layer height will be calculated to discuss ozone amount in the lower layer.

### 3 Characterization of the air mass transport variability

The analysis of the seasonal variation and the trend of ozone needs an assessment of the air mass transport variability. Furthermore, the lidar and ECC comparison will also depend on this study as the vertical profile measurements are discontinuous and ECC ozonesondes are not necessarily launched on the lidar measurement days. Three criteria have been considered :

- The air mass origin 3-days prior observations using backward trajectories at 3 levels (700, 500, 300 hPa)
- The tropopause height variability, linked to the dynamical STE and the Troposphere dynamic
- The 1-day retro-trajectory to study the regional sources

#### 3.1 Method to analyse the backward trajectories

The map of NOx emission, the main source of ozone (Figure 3), provide the position of the main regions of ozone precursor emissions. It is used to set four sectors in our study of geographical origins described in Figure 3. The first region called **Europe** (Eu) is characterized by Northern and Eastern European pollution, the second one called **East of Mediterranean** (EM) is influenced by Eastern Mediterranean sources including Italia and Greece, the third one called **Tropical Atlantic** (AT) is influenced by the Spanish and African emissions and the fourth one called **North Atlantic** (AN) is impacted by long range transport of North American and Asian pollution. Rather than using the geographical origin at a given time, we attribute an air mass to a given region if it stays in this region with the longest range of time during the last 3 days.

To complete our study, we consider the vertical motion defined as the pression difference between the trajectory starting point and OHP. Three layers separated by the two pressure levels, 400 hPa (3 km) and 700 hPa (6 km), are used to calculate the air masses proportion coming from levels above or below the selected layer.

Tables 2 and 4 summarize the air masses fractions linked to geographic zone and the altitude of the origin point. These ratios are given for the four groups of year and the two instruments. To determine if the differences between periods or instruments are significant, we made sensibility tests by changing the limits of regions according to the lines shown in Figure 3) and by varying altitude ranges of 50 hPa. Fraction changes are around 3 % for the Table 2

data and 10 % for the Table 4.

### 3.2 Analysis of the air mass geographic origin

We first consider 1-day retro-trajectory (Figures 4 and 5) to test if our data set include all the air masses influenced by the European sources. The repartition between regions is more or less the same for the 4 periods for each instrument. However, the fraction from the northern and the southern region is similar for ECC, whereas for lidar the influence of air masses from northern Europe is more important. Furthermore, Europe and Tropical Atlantic fractions are greater in 1996-1999 for lidar and in 2000-2004 for ECC, respectively. ECC and lidar monitoring are then not strictly equivalent for the influence of European sources.

Regarding the influence of more distant sources, we can now look at older air masses, three days before arriving at OHP at 500 hPa. The transport from the North Atlantic sector is dominant with a fraction of 50 %, then Tropical Atlantic with 35 %, Europe with 18 % and almost no air mass from East of Mediterranean (Table 2). So above 4 km, long range transport of North American and Asian emissions by the westerlies is likely to play a role in the ozone variability at OHP. Compared to ECC, lidar sounded more air masses from North Atlantic and Europe, and less from Tropical Atlantic. These differences are particularly important ( $> 15$  %) for periods after 2000. It is related to the difficulty for lidar to sample air masses transported by frontal uplifting in the southerly flow.

In the lower troposphere about 35 % of air masses come from North and Tropical Atlantic region, and 25 % from Europe. For this altitude range, less observation are available because only ECC measurements are taken into account but the partition remains nevertheless stable for 4 five year periods. According to the Table 4, air masses in mean troposphere don't undergo strong vertical transport since 68 % of them stay in the mid-troposphere. On the contrary, only 40 % stay in the lower troposphere implying significant subsidence. This confirms that OHP could be influenced by long range transport in addition to local emissions. Furthermore, contrary to lidar, ECC sounded more ascending air masses in 1996-1999 and less descending air masses in 2000-2004.

To summarize, the largest fraction of air masses corresponds with the North Atlantic region which is linked to long range transport, in the mean troposphere. This is true for both instruments. But differences are observed in 1996-1999 and 2000-2004. Indeed, ECC data are linked to more ascending air masses in a southerly flow and lidar to more descending air masses in the northerly flow at these periods.

According to Auvray et al., 2005, the contribution of North American (10.9 %) in the tropospheric ozone value above Europe is more important than Asian

(7.7 %) and European (9.4%) one. However, they find the sources from Stratospheric input and biomass burning are dominant (64.4 %).

### 3.3 Tropopause height variability

The amount of ozone in the upper troposphere can be impacted by the tropopause height variability through more frequent stratospheric intrusions near low pressure systems or less vertical mixing in high pressure system.

To determine the tropopause height, we have used temperature profiles from ECC sounding at OHP and from 00 UT meteorological radiosounding at Nîmes, for lidar measurement days. The WMO tropopause definition has been used, i.e. the lowest level where the vertical thermal gradient becomes above or equal to  $-2/\text{km}$  in a layer of 2 km above that level.

To be sure that the Nîmes temperature profiles are comparable to the OHP temperature profiles near the tropopause, the tropopause height at OHP and Nîmes are compared at the same hour (12h) for all the ECC sounding days. As the 12h-Nîmes profiles have a smaller vertical resolution, a thermal gradient of  $-3/\text{km}$  was also used instead of  $-2/\text{km}$  to estimate the tropopause altitude. The difference between the values obtained using  $-2/\text{km}$  and  $-3/\text{km}$  somewhat corresponds to the uncertainty in the Nîmes tropopause height. This is applied on tropopause height calculation at OHP as well in order to compare consistent results. The vertical bars in the Figure 6 correspond to this possible uncertainty when comparing the seasonal values of the tropopause height.

Tropopause at Nîmes is always higher than at OHP but the differences are not significant since the range values overlap each other, except in summer 1991-1995 and in fall after 1995 (Figure 6). For summer 1991-1995 and fall after 1995, the interannual variability of the tropopause calculation obtained for the OHP lidar profiles might be wrong and cannot be used in the analysis of the ozone data.

The seasonal means of the tropopause height for each period and for lidar (Nîmes) and ECC (OHP) are represented on the Figure 7. The seasonal cycle with the minimum in winter and the maximum in summer is always seen except for lidar in 1996-1999 when the maximum continues in fall. The tropopause variance per season are similar for both instruments. Lidar tropopause is higher than for ECC tropopause in winter (except in 2000-2004) and in summer (except in 2005-2008). The latter might be related to an uncertainty in the lidar tropopause estimate as explained hereabove.

Considering tropopause height of all the days of sounding by both instruments, a negative trend of about 100 m/decade is found in winter and spring (Figure 7). Wilcox et al., 2011 also find a negative trend of tropopause height in winter in the western Europe, using a more extensive data set.

## 4 Comparison lidar and ECC

Once the air mass transport is known for the observations at OHP, we can analyse the differences observed on ozone measurement by each instrument. It will be done using seasonal averages and the discussion aims at distinguishing the influence of measurement sampling from differences related to the technique itself.

### 4.1 Seasonal variability of the ECC-lidar differences

First we compare the seasonal variation in Figure 8. A maximum in summer and a minimum in winter/fall are seen for both instruments, for the 4 selected periods. The interannual ozone variability is generally the same for the lidar and the ECC except in winter/spring at 4-6 km and in summer at 6-8 km with the lidar showing larger variance. It is a bit surprising that the lidar with more observations indicate larger variance. It may only be explained by some interannual variability of the good meteorological conditions for the lidar observations. Ozone concentrations measured by ECC are higher by about 2.5 ppb in average than for lidar in both layers. Seasonal differences fluctuate between  $-5$  ppb and  $+5$  ppb but they can reach 8 or 12 ppb for all the periods except in 1991-1995.

The seasonal variation of ozone stratification is represented on Figure 9. The fall values always show larger variation between the two instruments, although ozone mean differences in Figure 8 are not very high for this season. It is probably related to the difficulty to set a good peak threshold value for the calculation of the fall stratification where ozone maxima are weak (weak tropospheric ozone production, less stratospheric intrusions). In 1991-1995 ECC and lidar show the same winter to summer transition with an increase in the stratification. It is linked to ozone plume life time being higher in summer. In 1996-1999 and in 2000-2004, this increase is well seen for the ECC but not for lidar measurement. In summer 2005-2008, the atmosphere sounded by ECC is less stratified than for lidar but these periods and seasons must be carefully considered as there are fewer ECC data (Figure 2).

In summary, the possible instrumental bias between ECC and lidar (section 2) can explain the systematical weak positive bias of 2.5 ppb. 1996-1999, 2000-2004 and 2005-2008 are periods when we find differences  $\geq 10$  ppb for 2 km layer average concentrations. The complementary study of the frequency of ozone peaks also shows different seasonal variation at these same periods. The differences are then more related to the structure of the profiles than a global over or underestimate of the ozone concentrations by one of the instrument. To explain the ECC-lidar differences for all the periods except 1991-1995, we must consider our results of section 3.

## 4.2 Role of the air mass transport variability

To assess the air mass transport variability, the tropopause height (Figure 7), the air mass origin (Table 2) and air mass vertical motion (Table 4) are compared for the two instruments (section 3.2 and 3.3).

The tropopause height difference noticed in winter/spring 2005-2008 with lower tropopause for ECC is consistent with higher ozone at 7 km than for lidar if one assumes more frequent stratospheric intrusions when the tropopause is lower.

Differences are found also in term of long range transport in 1996-1999, in 2000-2004 and in 2005-2008 at 500 hPa (Table 2). We indeed notice that ECC are launched more often in air masses coming from Tropical Atlantic and less often from Europe (1996-1999, 2000-2004) or from North Atlantic (2005-2008). According to the Table 4, in 1996-1999 ECC related more often to ascent than lidar. More events with ascending air masses and southerly flow could have lead to higher ozone concentrations in spring and summer when ozone can be photochemically produced.

As a conclusion, significant differences in term of transport are observed for all the periods except 1991-1995. It is consistent with the largest differences ( $> 10$  ppb) seen on the ozone seasonal averages measured by both instruments. It means that a bias is introduced in the lidar database due to average meteorological situations being different from the ones corresponding to the ECC observations. When taken alone, the latter suffer also of some kind of bias because of the smaller number of observations.

## 5 Interannual variability of the seasonal variation

Since ECC and lidar both undersample the diversity of the meteorological situations, there is a benefit combining the two types of data to study the seasonal and interannual variability of ozone at OHP. Indeed the measurement errors are smaller than the uncertainty related to the poor sampling of the individual data set. The small systematic 2-ppb difference will not influence the interannual trends significantly because observations of ECC and lidar are well distributed in time.

### 5.1 Analysis of the seasonal mean in the free troposphere

The averaging method to obtain the seasonal means is similar to the analysis of section 4, i.e ozone mean for 4 five years period and for 4 seasons. For the layer at 3 km, only ECC measurements are reliable. However, the ozone record is considered until 2010 to take into account the recent ECC observations. The partition of the five years has been also modified accordingly

with the following periods : 1991-1995, 1996-2000, 2001-2005, 2006-2010. The interannual variability of the seasonal means are shown in Figure 10 and 11. At all layers, the seasonal variation is characterized by a spring/summer maximum and a winter/fall minimum. The interannual variability is about 15 % the amplitude of the seasonal variation. To discuss summer/spring values when ozone is photochemically produced, the role of the interannual variability in the free troposphere is first examined considering the tropopause height (Figure 7 and section 3.3), air mass origin and vertical motion (Tables 6 and 7).

According to the Table 6, the periods 2001-2005 and 2006-2010 are similar in term of air masses proportions from each region, while we find the lowest Europe/Tropical Atlantic difference in 1996-2000 and the highest proportion of air masses coming from North Atlantic in 1991-1995. The latter is consistent with the strong positive value of the annual NAO index at this period. Looking at the vertical motion (Table 7), we find difference between 2001-2005 and 2006-2010 since the latter is linked to more ascent from lower layers compared to the former.

At 700 hPa, two groups of period are found with similar horizontal transport regime : on one hand, again 2001-2005 and 2006-2010, and on the other hand, 1991-1995 and 1996-2000. For the vertical motion analysis, we find a difference between the two periods of the first group with more subsidence in 1996-2000 but we have to take it carefully into account because of the uncertainty of air masses proportion at this period.

Now the transport variability can be used to discuss significant results on ozone seasonal averages at the three different altitude levels.

At 7 km (Figure 10) high value is observed in summer 2006-2010 but no trend is noticed and no correlation is found with tropopause height variability.

At 5 km, 2001-2005 and 2006-2010 spring/summer values are similar as expected over the 20 year period from the horizontal transport analysis. The difference in the vertical motion is only due to the frequency of ascent event so high value observed in summer 2006-2010 at 7 km is not seen at 5 km. Ozone in spring 1991-1995 is higher than spring 1996-2000 because there is a positive NAO annual index in 1991-1995 with more air masses coming from the North Atlantic region. Such a link between increasing ozone and positive NAO index was discussed in Pausata et al. (2012) showing a larger contribution to ozone production due to long range transport of ozone and its precursors in winter and spring.

At 3 km (Figure 11), spring 2001-2005 and 2006-2010 values are similar as expected from the transport analysis. However, in summer, the increase during 90's and the decrease in the beginning of the 21st century cannot be linked to the transport variability according to our study.

To understand to what extent the behaviour of the average value in the 2-4 km layer is linked to the Planetary Boundary Layer (PBL) evolution,



we must consider the interannual variability of the lower tropospheric ozone profile.

## 5.2 Interannual variability of lower tropospheric ozone profile

The Figure 12 shows ozone ECC profiles from 600 m to 4 km above sea level and ozone values from UV photometer on the ground, averaged per period for each season. The summer increase during the 90's at 3 km is not coupled to a similar increase below 2 km as the layer with a strong positive vertical trend does not extend at altitudes above 2 km.

However the summer negative trend during the 2000's is observed below 2 km by the ECC. The same trend is seen in the ground ozone monitor at OHP. In spring, it is seen only on ECC profile averages below 2.8 km. This 2006-2010 minimum seems to be more linked to the boundary layer variability. Therefore, we conduct a study on the Mixing Layer Height (MLH). Its calculation is based on specific humidity ( $q$ ) and potential temperature ( $\theta$ ) vertical gradients. We have used the following thresholds to define the MLH :

- $\frac{\partial q}{\partial z} < -0.08$  g/kg in a layer of 100 m
- $\frac{\partial \theta}{\partial z} > 6.10^{-3}$  K/km in a layer of 100 m

The MLH corresponds to the bottom altitude of the layer for which both criteria match. However, when the MLH does not appear clearly on both profiles, we rather define an altitude range determined by the  $q$ -criteria. Then, if  $\theta$ -criteria altitude is in this altitude range, the MLH is equal to the middle altitude. If it is not the case, the MLH is equal to the top altitude of this altitude range.

According to the Figure 13, the MLH increases significantly during the last period 2006-2010. Larger height are observed in spring/summer. So ozone concentrations decrease in the 2-4 km altitude range during the 2000's can be related to this interannual evolution of the MLH. This also implies that local sources and sinks are more important than long range transport during this time period.

## 6 Long term trend

Because the seasonal trends are based on a smaller number of observations, it is also important to analyse the 20 years trend related to the annual mean of the ozone concentrations. The positive or negative trends quantitative estimates will be then more reliable.

The three layers we detail in section 2.4 are again chosen for this study and

a fourth one which lies from 600 to 1600 m is also used. The 4-6 km and 6-8 km annual means are based on ECC and lidar data while the 2-4 km means are based on ECC data. For the last layer, the study is limited to the 10 last years to rely on both ECC and UV photometer. Trends are calculated using ozone anomalies which are calculated taking monthly mean of the entire periods away from the ozone values.

The trends in the layers 4-6 km and 6-8 km are not significant but we notice strong positive anomalies in 1994 and 1999 (Figure 15). However more significant trends are noticeable at 2-4 km with an ozone concentration increase in the 90's of  $4.2 \pm 4$  ppb/decade and decrease in the 2000's of  $-3 \pm 2.7$  ppb/decade (Figure 16). A significant trends of  $-5.4$  and  $-4.2 \pm 1.7$  ppb/decade with a confident range of 95 % is also seen in the 2000's by the ECC and the UV photometer in the lowest layer (Figure 17). Furthermore, according to the Figure 18, if we take into account all the UV photometer measurement from 1998 to 2010 instead of only measurement corresponding to ECC measurement days and hours, the negative trend is still present but with a smaller value of  $-2.3 \pm 0.5$  ppb/decade. So it is necessary to increase the number of ECC launch per week or extend the lidar data to lower altitude. The ozone interannual variability cannot be explained by only considering the annual or seasonal mean NAO index but the large anomalies for the years 1994 and 1999 (Figure 14) are explained by the NAO variability.

In the UTLS, Thouret et al. (2006) discuss the good correlation between ozone positive anomaly in 1998-1999 and the NAO index. However Simmonds et al. (2004), relates the unusually high O<sub>3</sub> monthly means in 1998-1999 with the large-scale global biomass burning increase due to a large El-Nino event starting in 1997 and lasting through 1998.

At 2-4 km, trends at OHP are comparable to the results of other Alpine site which are discussed in Logan et al., 2012. Indeed, trend ranging from  $-2 \pm 1.6$  ppb/decade to  $-2.5 \pm 1.7$  ppb/decade around 3 km between 1998 and 2008 are comparable to our OHP result of  $-3 \pm 2.7$  ppb/decade. According to Wilson et al. (2012), significant positive annual trends in surface ozone mean, 5<sup>th</sup> and 95<sup>th</sup> percentiles are still observed at respectively 54 %, 52 % and 45 % of sites in central and north-western of Europe. Significant negative annual trends in surface ozone mean, 5<sup>th</sup> and 95<sup>th</sup> percentiles are however observed at respectively 11 %, 12 % and 12 % of sites in the eastern and south-western extremities of Europe.

## 7 Conclusions

The original analysis of both types of data from ECC and lidar, available at OHP since 1991, shows strong differences due to meteorological bias. So it is useful to combine them to limit this bias.

In spring, in the mid and lower troposphere, ozone and transport are similar

in 2001 – 2005 and 2006-2010. No seasonal trend is noticed except in summer in the lower troposphere. Indeed, we find an increase in 90's and a decrease in 2000's. Under 2 km and on the ground, the decrease in the beginning of the 21st century remains and can be explain by an increase in the Mixing Layer Height (MLH).

Both trends are also seen considering annual mean. Since 1998, we can follow the ozone variability on the ground with the UV photometer which was not often used before. It allows us comparison with ECC and we get a good consistency between them in term of trend which is negative.

To better explain the decrease in spring/summer from 2001 to 2010, investigation should be made in defining the part of responsability of boundary layer and European pollution influence.

It should be interesting, as it is already done in the stratosphere (Prijitha et al.), to couple the different phenomenon spark off this ozone interannual variability during these 20 years : NAO, biomass burning, anthropogenic emissions and quantify the contribution of each phenomenon on the ozone variation in the troposphere.

### **acknowledgements**

The tropospheric ozone sounding program is funded by several agencies : INSU, CNES, ADEME in the framework of the NDAAC project. The technical staff operating the OHP station (G. Tournois, F. Gomez, G. Kaczmarek, C. Mollet) is gratefully acknowledged. R. Baudichon, F. Pinsard and J. Paredes are acknowledged for the ozone data base management. The BADC data center is gratefully acknowledged for providing the air mass trajectories.

TABLE 1 – Characteristics of the OHP lidar

Parameter	Typical values
Laser power and repetition rate	10 mJ and 20 Hz
Telescope diameter	0.8 m
Maximum time resolution	1 min 40 s
Typical integration time	1 hour
Vertical resolution	200 m at 2 km and 1000 m at 12 km
Typical altitude range	3–14 km
Precision	< 9 %
Accuracy	$5 \pm 5$ ppb

TABLE 2 – Table summary of the fraction of air masses coming from the 4 regions (Europe, East mediterranean, Tropical Atlantic and North Atlantic). It depends on the period (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008), the pressure level of the arriving point (500 hPa, 700 hPa) for observations combined of both instrument (lidar, ECC). The bold numbers which are discussed are the most significant differences between ECC and lidar.

Altitude hPa	Periode	Europe %	Est Méditerranée %	Atlantique Tropical %	Atlantique Nord %
500	1991-1995	$20 \pm 2$	$1 \pm 0.3$	$34 \pm 4$	$45 \pm 2$
	1996-1999	$23 \pm 2$	$2 \pm 0.3$	$32 \pm 4$	$43 \pm 2$
	2000-2004	$17 \pm 2$	$3 \pm 0.5$	$34 \pm 5$	$46 \pm 2$
	2005-2008	$20 \pm 1$	$3 \pm 0.5$	$33 \pm 4$	$44 \pm 3$
700	1991-1995	$23 \pm 1$	$3 \pm 1$	$38 \pm 5$	$36 \pm 5$
	1996-1999	$29 \pm 3$	$1 \pm 0.1$	$36 \pm 3.5$	$34 \pm 0.5$
	2000-2004	$23 \pm 2$	$3 \pm 0.1$	$40 \pm 3$	$34 \pm 1$
	2005-2008	$28 \pm 2$	$4 \pm 0.5$	$36 \pm 3.5$	$32 \pm 1$

TABLE 3 – Table summary of the fraction of air masses coming from the 4 regions (Europe, East mediterranean, Tropical Atlantic and North Atlantic). It depends on the period (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008), the pressure level at 500 hPa for each instrument (lidar, ECC). The bold numbers which are discussed are the most significant differences between ECC and lidar.

Altitude hPa	Periode	Europe %		Atlantique Tropical %		Atlantique Nord %	
		ECC	lidar	ECC	lidar	ECC	lidar
500	1991-1995	$19 \pm 2$	$21 \pm 3$	$36 \pm 4.5$	$32 \pm 4$	$44 \pm 2.5$	$46 \pm 1.5$
	1996-1999	<b><math>17 \pm 2</math></b>	<b><math>26 \pm 3</math></b>	<b><math>40 \pm 5</math></b>	<b><math>28 \pm 4.5</math></b>	$41 \pm 3.5$	$44 \pm 1.5$
	2000-2004	<b><math>11 \pm 2</math></b>	<b><math>25 \pm 2</math></b>	<b><math>42 \pm 5</math></b>	<b><math>25 \pm 5</math></b>	$44 \pm 3$	$49 \pm 2$
	2005-2008	$20 \pm 0.1$	$21 \pm 2.5$	<b><math>42 \pm 5</math></b>	<b><math>27 \pm 3</math></b>	<b><math>36 \pm 4.5</math></b>	<b><math>51 \pm 0.1</math></b>

TABLE 4 – Table summary of fraction of the air masses coming from the 3 layers ( $< 400$  hPa,  $700$  hPa $>$  and  $> 400$  hPa,  $> 700$  hPa). It depends on the period (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008), the pressure level of the arriving point (500 hPa, 700 hPa) for observations combined of both instrument (lidar, ECC). The bold numbers which are discussed are the most significant differences between ECC and lidar.

Altitude hPa	Periode	$< 400$ hPa %	$700$ hPa $>$ et $> 400$ hPa %	$> 700$ hPa %	N total	
					ECC	Lidar
500	1991-1995	$15 \pm 13$	$72 \pm 9$	$13 \pm 5$	213	390
	1996-1999	$18 \pm 14$	$67 \pm 9.5$	$15 \pm 5$	202	306
	2000-2004	$20 \pm 15$	$65 \pm 11$	$15 \pm 4$	219	170
	2005-2008	$21 \pm 13$	$64 \pm 8$	$15 \pm 5$	163	199
700	1991-1995	$2 \pm 1.5$	$56 \pm 16.5$	$42 \pm 18$		
	1996-1999	$1 \pm 1$	$55 \pm 11.5$	$44 \pm 12.5$		
	2000-2004	$4 \pm 3$	$60 \pm 9$	$36 \pm 12$		
	2005-2008	$7 \pm 4$	$52 \pm 4$	$41 \pm 8$		

TABLE 5 – Table summary of fraction of the air masses coming from the 3 layers ( $< 400$  hPa,  $700$  hPa $>$  and  $> 400$  hPa,  $> 700$  hPa). It depends on the period (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008), the pressure level at 500 hPa for each instrument (lidar, ECC). The bold numbers which are discussed are the most significant differences between ECC and lidar.

Altitude hPa	Periode	$< 400$ hPa %		$700$ hPa $>$ et $> 400$ hPa %		$> 700$ hPa %	
		ECC	Lidar	ECC	Lidar	ECC	Lidar
500	1991-1995	$14 \pm 12$	$16 \pm 14$	$71 \pm 9$	$73 \pm 9.5$	$15 \pm 5.5$	$11 \pm 4.5$
	1996-1999	$16 \pm 14.5$	$20 \pm 15$	$65 \pm 8$	$67 \pm 11.5$	<b><math>19 \pm 6.5</math></b>	<b><math>13 \pm 4</math></b>
	2000-2004	<b><math>17 \pm 12.5</math></b>	<b><math>25 \pm 18</math></b>	$68 \pm 6.5$	$62 \pm 16$	$15 \pm 6$	$13 \pm 2$
	2005-2008	$21 \pm 13$	$20 \pm 14$	$64 \pm 7$	$65 \pm 9.5$	$15 \pm 6$	$15 \pm 4.5$

TABLE 6 – Table summary of the fraction of air masses coming from the 4 regions (Europe, East mediterranean, Tropical Atlantic and North Atlantic) with the NAO index yearly averaged. They depend on the period (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008) and the pressure level of the arriving point (500 hPa, 700 hPa). It is calculated for combined lidar and ECC dataset for the seasons spring and summer. Each color correspond to a group of year as they are linked by same fractions.

Altitude hPa	Period	Europe %	Est. Med. %	Atl. Trop. %	Atl. Nord. %	NAO Index
		spr/sum	spr/sum	spr/sum	spr/sum	yearly mean
500	1991-1995	$17 \pm 2.5$	$2 \pm 0.1$	$31 \pm 0.1$	$50 \pm 1$	0.57
	1996-2000	$22 \pm 3$	$3 \pm 0.5$	$29 \pm 3$	$46 \pm 0.1$	0.48
	2001-2005	$19 \pm 1.5$	$1 \pm 0.1$	$34 \pm 3.5$	$46 \pm 2$	-0.02
	2006-2008	$16 \pm 1.5$	$1 \pm 0.1$	$38 \pm 4.5$	$45 \pm 3.5$	-0.38
700	1991-1995	$27 \pm 2$	$1 \pm 0.5$	$36 \pm 2$	$36 \pm 0.5$	
	1996-2000	$26 \pm 4$	$1 \pm 0.1$	$36 \pm 1$	$37 \pm 2.5$	
	2001-2005	$22 \pm 0.5$	$2 \pm 0.1$	$43 \pm 4.5$	$33 \pm 4$	
	2006-2008	$20 \pm 0.5$	$5 \pm 0.1$	$41 \pm 6$	$34 \pm 4.5$	

TABLE 7 – Table summary of the fraction of air masses coming from the 4 regions (Europe, East mediterranean, Tropical Atlantic and North Atlantic). They depend on the period (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008) and the pressure level of the arriving point (500 hPa, 700 hPa). It is calculated for combined lidar and ECC dataset. Each color correspond to a group of year as they are linked by same fractions of air masses.

Altitude hPa	Period	< 400 hPa %	700 hPa > and > 400 hPa %	> 700 hPa %	N total
		spri/sum	spri/sum	spri/sum	spri/sum
500	1991-1995	$15 \pm 14$	$74 \pm 10$	$10 \pm 4$	301
	1996-2000	$17 \pm 13.5$	$69 \pm 14.5$	$14 \pm 4$	300
	2001-2005	$19 \pm 16.5$	$72 \pm 13$	$9 \pm 3.5$	224
	2006-2008	$20 \pm 12$	$62 \pm 9$	$17 \pm 3$	184
700	1991-1995	$1 \pm 0.1$	$54 \pm 17$	$44 \pm 17$	111
	1996-2000	0	$61 \pm 14.5$	$38 \pm 14.5$	125
	2001-2005	$7 \pm 2$	$58 \pm 5.5$	$34 \pm 8$	108
	2006-2008	$5 \pm 2$	$57 \pm 3$	$37 \pm 5$	115

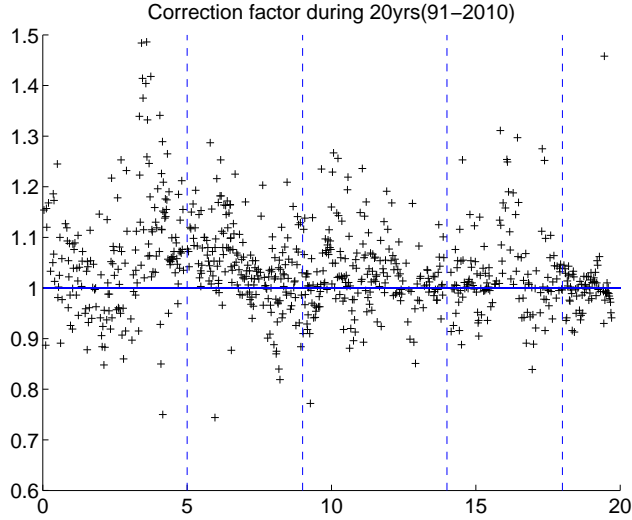


FIGURE 1 – Time evolution of the ECC correction factor calculated using a normalization to the Dobson until 2004 and to the SAOZ after 2004. The 1 value is represented in a blue line. The blue dotted lines are the limits of each period used in our study (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008).

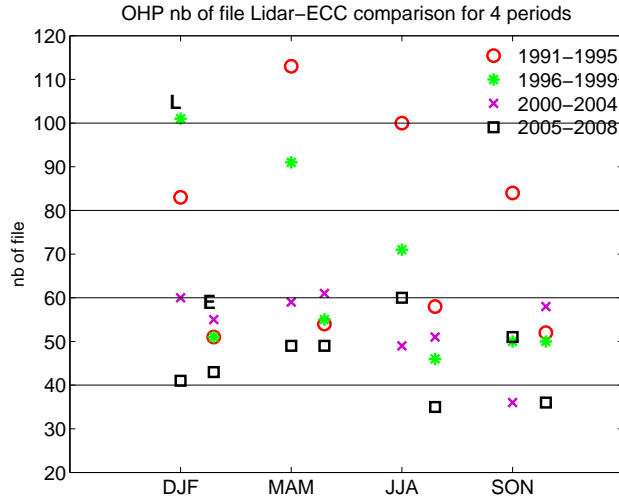


FIGURE 2 – Number of sounding per season, period and instrument (L for Lidar and E for ECC). Periods are 1991 – 1995, 1996 – 1999, 2000 – 2004 and 2005 – 2008. There is no lidar data after 2008.

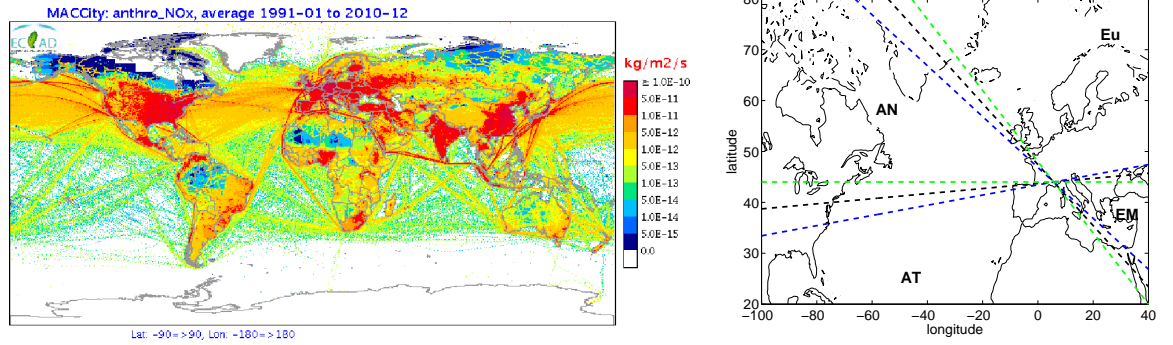


FIGURE 3 – (left) NO<sub>x</sub> (ozone precursor) emissions map in kg/m<sup>2</sup>/s from 1991 to 2010.

(right) Map with the 3 limits of our study (black) and the limits for sensibility test (green and blue). The regions are Eu : Europe, EM : Mediterranean east, AT : Tropical Atlantic and AN : North Atlantic). The crossing point is OHP.



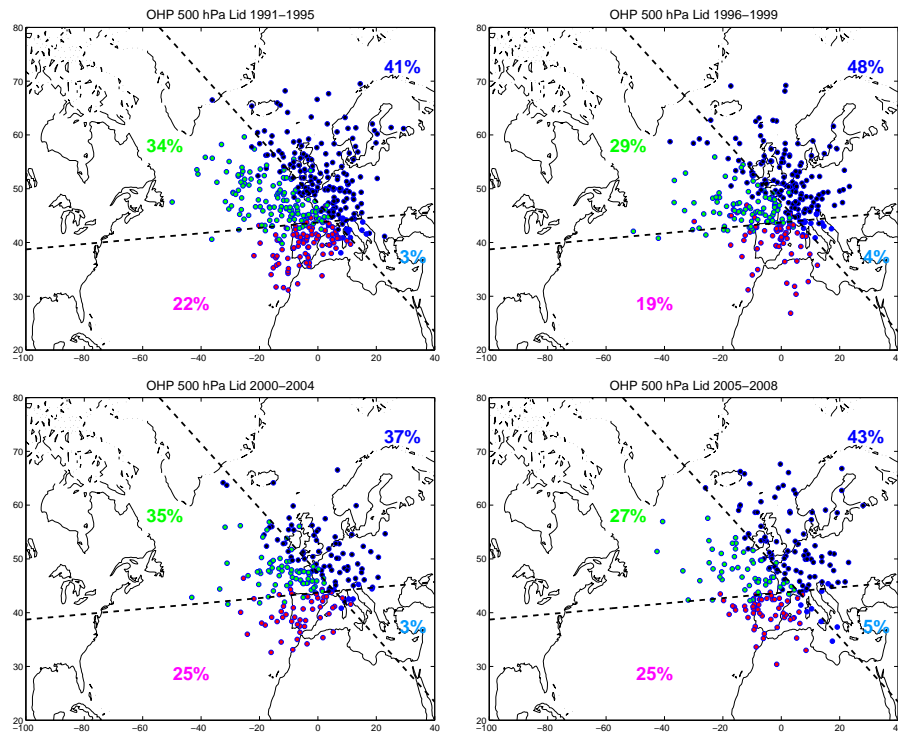


FIGURE 4 – Position of air masses 1 day before arriving at OHP at 500 hPa sounded by lidar for each period (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008).

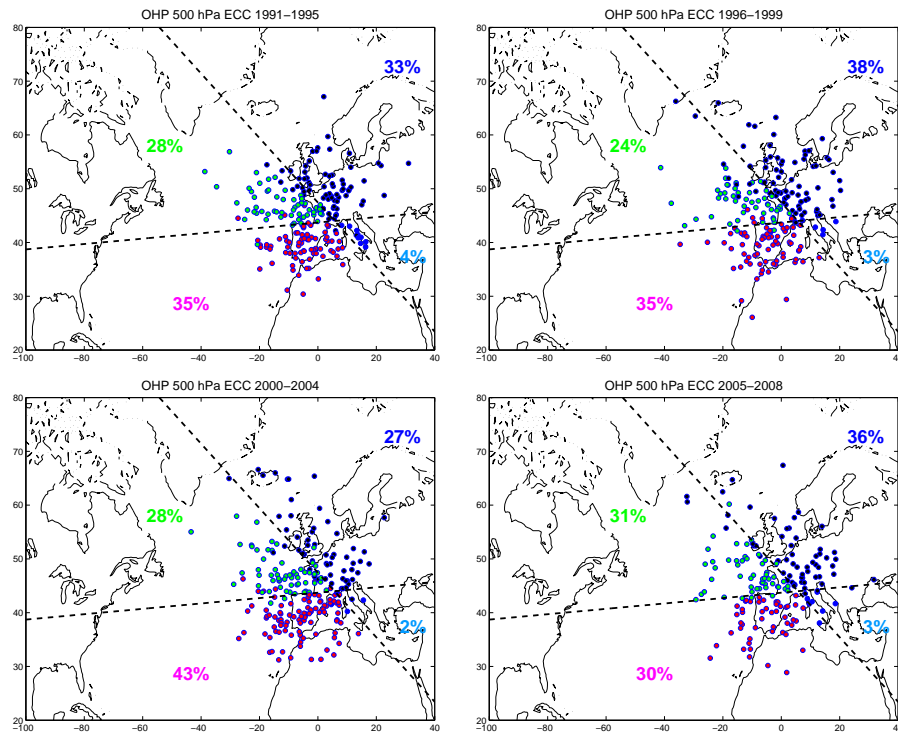


FIGURE 5 – Position of air masses 1 day before arriving at OHP at 500 hPa sounded by ECC for each period (1991-1995, 1996-1999, 2000-2004, 2005-2008).

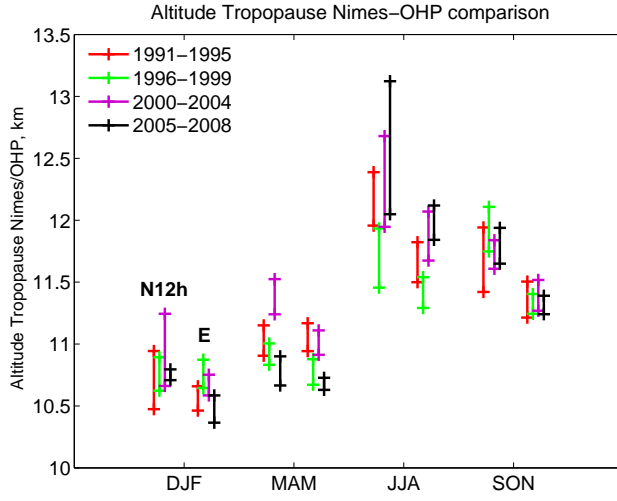


FIGURE 6 – Seasonal variation of tropopause height (km) in each period and for each instrument : meteorological sondes at Nimes station at 12h (N12h) on the left and ECC sondes at OHP which are launched at 12h (E) on the right. The limit values of bars (crosses) correspond to the tropopause height calculated with thermal gradients of  $2^{\circ}\text{C}/\text{km}$  and  $3^{\circ}\text{C}/\text{km}$  over 2 km width.

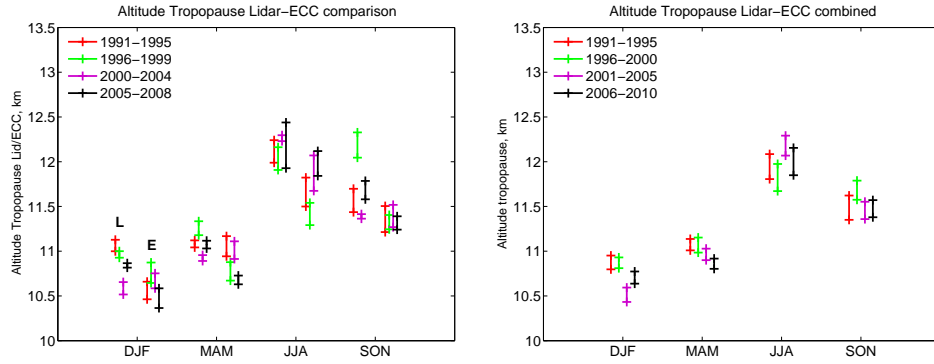


FIGURE 7 – (left) Seasonal variation of the tropopause height (km) in each period and for each instrument : lidar (L) on the left and ECC (E) on the right. The limit values of bars (crosses) correspond to the tropopause height calculated with the thermal gradients of  $2^{\circ}\text{C}/\text{km}$  and  $3^{\circ}\text{C}/\text{km}$  over 2 km width.

(right) Seasonal variation of the tropopause height (km) in each period and for combined lidar and ECC dataset.

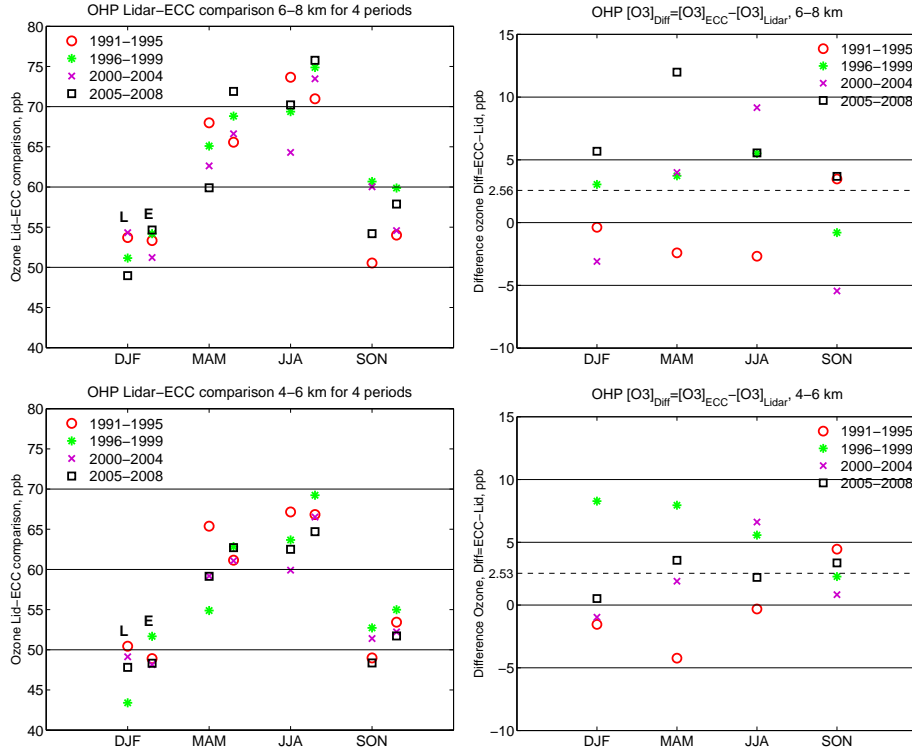


FIGURE 8 – (left) Seasonal variation of ozone in ppb in each period and for each instrument (left) with lidar (L) on the left and ECC (E) on the right, in the layers 6-8 km (top) and 4-6 km (bottom).  
(right) Seasonal differences, in the layers 6-8 km (top) and 4-6 km (bottom)

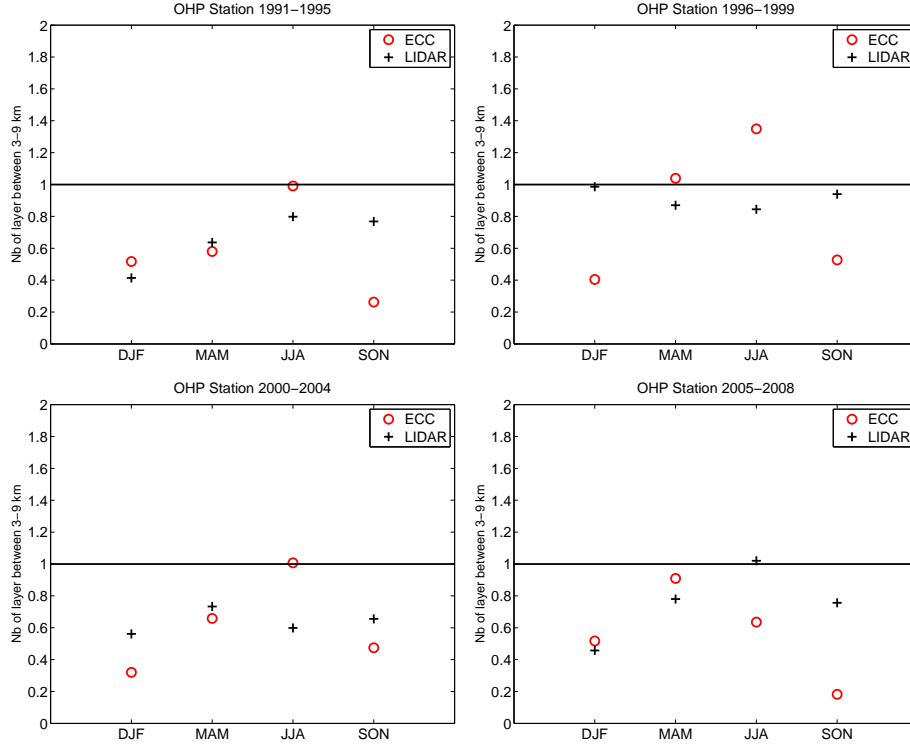


FIGURE 9 – Ozone mean layer number per profile for each period for each instrument, ECC (red cycle) and lidar (black cross) in the free troposphere (3-9 km).

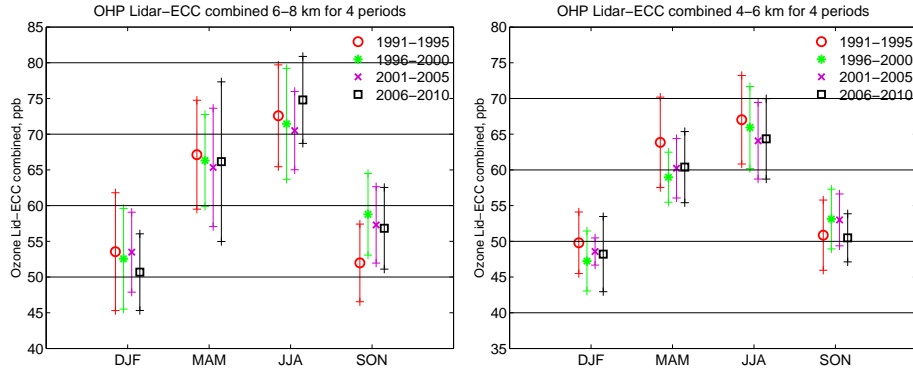


FIGURE 10 – Seasonal variation of ozone in ppb in each period for combined lidar and ECC dataset, in the layer 6-8 km (left) and 4-6 km (right). There is no lidar data after 2008.

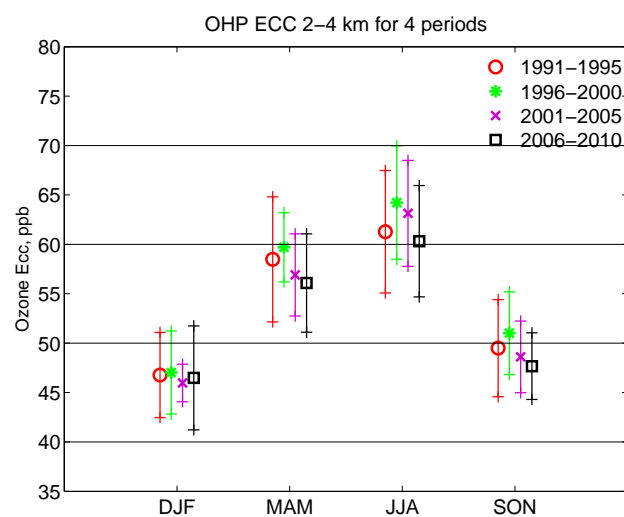


FIGURE 11 – Seasonal variation of ozone in ppb in each period, in the layer 2-4 km. Only ECC data are available at these altitudes.

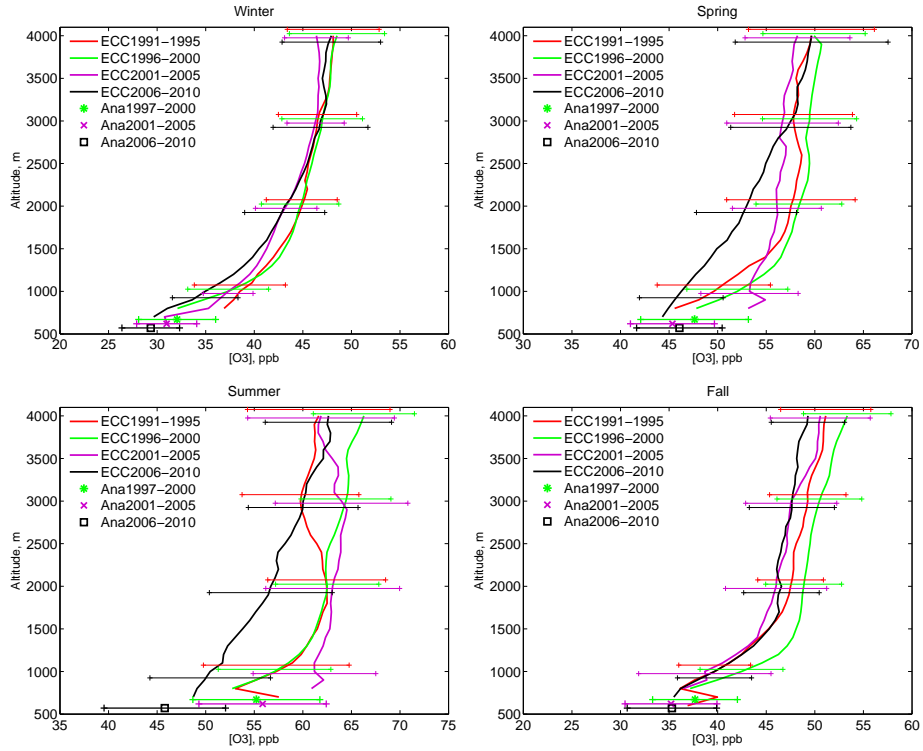


FIGURE 12 – Ozone profiles below 4 km given by ECC measurement and ozone surface given by UV photometer measurement for each season and in each period. The 3 values of UV-photometer are at the same altitude and error bars of each groups on ECC profiles as well but for more visibility their placement is changed.

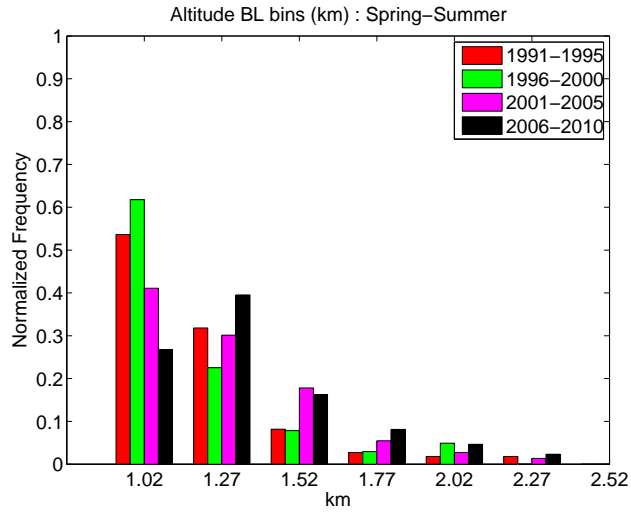


FIGURE 13 – Histogram of Mixing Layer Height (MLH) per period in spring/summer. Boxes are chosen to be consistent with the range of the calculation method uncertainty.

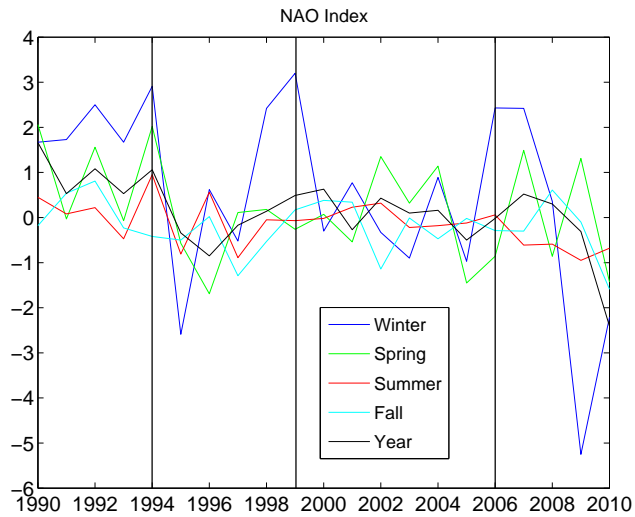


FIGURE 14 – NAO index over 20 years. The yearly mean is in black, winter in blue, spring in green, summer in red and fall in cyan.



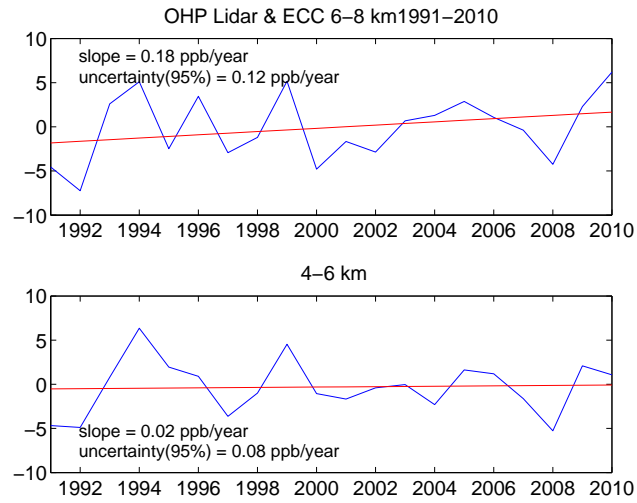


FIGURE 15 – Ozone trend from cobined lidar and ECC dataset at 6-8 km (top) and at 4-6 km (bottom) from 1991 to 2010. Since 2008, only ECC data are available. The red line is the linear fit.

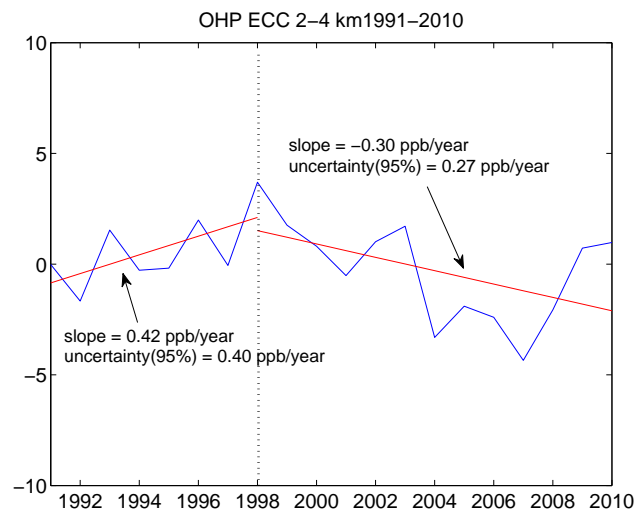


FIGURE 16 – Ozone trend from ECC data at 2-4 km from 1991 to 2010. The red line is the linear fit.

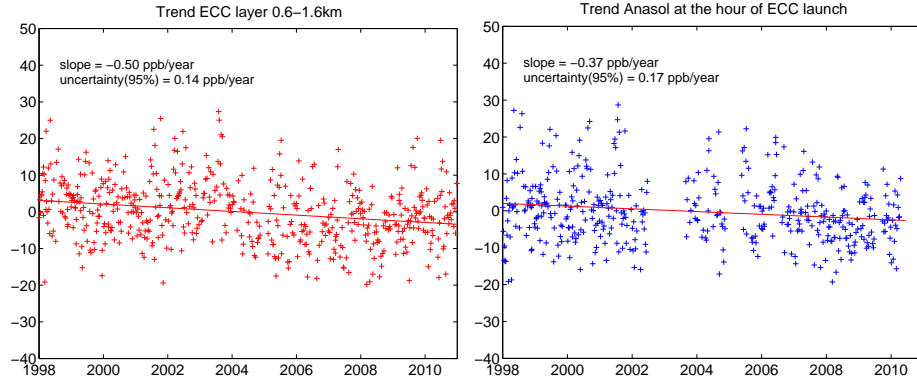


FIGURE 17 – Ozone trend from ECC data between 0.6 and 1.6 km and UV photometer at the day and hour of ECC launch from 1998. The red line is the linear fit.

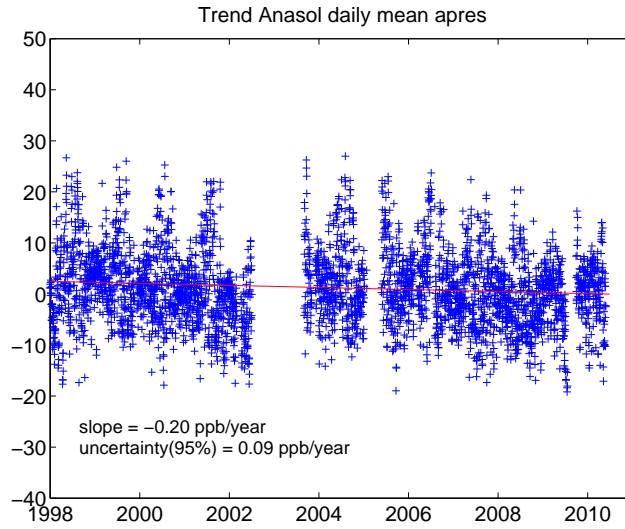


FIGURE 18 – Ozone trend from UV photometer data (all data) from 1998. The red line is the linear fit.